

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química-Física Aplicada



Diseño de electrocatalizadores PtM/C (M = Au, Ru, Co) para la reacción de electroreducción de O₂. Relevancia en pilas de combustible poliméricas alimentadas por hidrógeno o metanol

Memoria para optar al grado de doctor presentada por:

Patricia Hernández Fernández

Dirigida por:

Dra. Pilar Ocón Esteban

Profesor titular

Dpto. Química Física Aplicada

Facultad de Ciencias (UAM)

Dr. Sergio Rojas Muñoz

Científico titular

Instituto de Catálisis y

Petroleoquímica (CSIC)

Madrid, Noviembre 2009



A mis padres
(¿A quien si no?)

Agradecimientos

*“Siempre acabamos llegando
a donde nos esperan”*

Una de las partes más difíciles de una tesis doctoral son, sin duda alguna, los agradecimientos, al menos para mí. Ha sido un largo camino, mucha gente ha estado a mi lado durante este tiempo y no quisiera dejarme a nadie en el tintero. Aun así, si esto último sucediera, ruego que me disculpéis.

En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores de tesis, la Dra. Pilar Ocón y el Dr. Sergio Rojas, el apoyo que me han brindado durante estos cuatro (¡cuatro!) años. Muchas gracias por vuestra paciencia, cariño, comprensión, enseñanzas y un sinfín de cosas más. Ha sido un auténtico placer que me hayáis dejado aprender de vosotros. Para mí sois mucho más que mis directores de tesis, aunque creo que eso ya lo sabéis.

También me gustaría agradecer al Prof. José Luis G. Fierro el haberme abierto las puertas de su grupo de investigación. Muchas gracias José Luis, ha sido una suerte para mí el haber podido compartir este tiempo contigo.

Gracias también a todo el personal del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica por su ayuda, en especial al grupo de “Estructura y Actividad de Catalizadores”. Gracias al Dr. Miguel Antonio Peña y a la Dra. Pilar Terreros, por haberme ayudado tanto a lo largo de este tiempo.

Gracias a todo el departamento de Química Física Aplicada de la UAM por haberme facilitado siempre el trabajo. Especialmente, gracias al Prof. Enrique Fatás.

Me gustaría agradecer también al Prof. Héctor D. Abruña el haberme permitido pasar tres meses en su laboratorio de la universidad de Cornell. Igualmente, agradecer al Prof. Jean Michell Léger la oportunidad que me dio de realizar una estancia de tres meses en la universidad de Poitiers. Gracias a los Drs. Hongseng Wang y Steve Baranton por ayudarme a solventar los problemas del día a día siempre con una sonrisa. Y por supuesto también mil gracias a Nicholas, Jean, Mitk’El, Neus, Silvayn, Seden, Nourjane, Alexandra y Mario, porque de alguna manera fuisteis como una familia para mí durante ese tiempo.

Muchas gracias también a todos “los catalíticos” por haberme hecho la vida tan agradable. Ha sido genial haberos conocido, tanto en lo profesional como en lo personal. Especialmente me gustaría agradecer a Gofuen y Paco toda la ayuda que me habéis prestado durante este tiempo; muchas gracias también por escuchar mis rayadas, agobios y comeduras de cabeza, tanto profesionales como personales (sobre todo personales). Gracias también, entre otros, a Sergio G, Juanma y Rosa, Manu y María B. (los reyes del

nueva visión), Tirma y Manolo, JAN, Manu Rubio (“no te digo ná y te lo digo tó”), mis chicas del XPS (Bea, Patri, Noe y Silvia), MCarmen (la mejor compañera de mus), José Miguel... Nombraros a todos sería prácticamente imposible...

Mis niñas de la “primera fila”, ¡mil gracias!, jamás imaginé que iba a tener unas amigas como vosotras. AnaE, Aída, Merrhy, Rebe, Roci, Ruti, Saruki, Sore, Tere, Vane. Gracias por los bailes, las risas, las copas, los “patetismos”, las lágrimas, los abrazos. Gracias por las horas que hemos pasado juntas. Sois las mejores, con mucha diferencia. Los años me lo han demostrado, siempre habéis estado ahí para mí. Sólo espero haber estado a la altura.

Gracias a Alfredo y Raquel por todos estos años, porque no nos hace falta hablar con palabras para escucharnos. Gracias a Guille, por la complicidad mostrada. Gracias a Per, por escucharme siempre, todo lo demás sobra. Gracias a Patri por ser una de las personas más importantes de mi vida, por todo lo que me has dado en tan poco tiempo.

Me siento muy afortunada de formar parte del “clan Pacios”. Creo que tengo la mejor familia del mundo, sin ninguna duda. Es una suerte saber que siempre, pase lo que pase, puedo contar con vosotros. Gracias por quererme, aunque muchas veces no lo merezca. Todos los recuerdos que guardo de vosotros son felices, de cuando era niña y de cuando dejé de serlo. Lo sois todo para mí. Gracias a mi abuelo Enrique, que en el cielo vive. Gracias a mi abuela Celi, por tenerme ese gran amor incondicional que seguramente no merezco. Gracias a mis padres por hacerme creer que puedo conseguir todo lo que me proponga. Papá, mamá, todo lo que soy, absolutamente todo, os lo debo a vosotros. ¡Muchas gracias!

Gracias Jacobo por hacerme la persona más feliz del mundo. Gracias por regalarme canciones, por comprenderme, por hacerme reír, por aguantarme, por creer en mí, por mimarme, por abrazarme cuando dormimos... Gracias por todo. Siempre he escuchado que el último año de la tesis es el peor de todos, el más difícil. Para mí, sin duda, ha sido el mejor, y todo gracias a ti, pequeño. Sin duda alguna, eres lo mejor que me ha pasado en la vida.

Y cuatro años y 27 “gracias” después, sólo decir una última cosa... A todos vosotros... “¡Menos mal que ustedes existen!”

“Tan poco hecho, tanto por hacer”

Alexander Graham Bell

RESUMEN	5
1- INTRODUCCIÓN	7
1.1- MARCO ACTUAL	9
1.2- PILAS DE COMBUSTIBLE	12
1.2.1- GENERALIDADES	12
1.2.2- CLASIFICACIÓN	13
1.2.3- PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEMFC)	16
1.2.3.1- Placas bipolares y sistema de distribución de gases	18
1.2.3.2- Membrana	20
1.2.3.3- Electrodos	21
1.2.4- PILAS DE COMBUSTIBLE DE ALIMENTACIÓN DIRECTA DE METANOL (DMFC)	24
1.2.5- POTENCIALES DE CELDA Y EFICIENCIA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE	26
1.3- REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO (HOR)	31
1.4- REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL (MOR)	32
1.5- REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (ORR)	35
1.5.1- ELECTROCATALIZADORES PARA ORR	37
1.6- BIBLIOGRAFÍA	39
2- OBJETIVOS	45
3- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	47
3.1- FUNCIONALIZACIÓN DE LOS SOPORTES	49
3.2- SÍNTESIS DE LOS ELECTROCATALIZADORES	50
3.2.1- MÉTODO DE LA MICROEMULSIÓN INVERSA	50
3.2.2- MÉTODO DE IMPREGNACIÓN	52
3.2.3- MÉTODO COLOIDAL	52
3.2.4- MÉTODO DE LOS POLIOLES	53
3.2.5- NOTACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES	54
3.3- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	55
3.3.1- ANÁLISIS ELEMENTAL	55
3.3.1.1- Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)	55

3.3.2- CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y MORFOLÓGICA	56
3.3.2.1- Adsorción física de N ₂ . Superficie específica BET	56
3.3.2.2- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	57
3.3.3- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	58
3.3.3.1- Difracción de rayos X (XRD)	58
3.3.3.2- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	60
3.3.3.3- Análisis de los gases desprendidos por espectrometría de masas (EGA-MS)	62
3.3.3.4- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	63
3.3.3.5- Análisis termogravimétrico (TGA)	65
3.3.3.6- Reducción a temperatura programada (TPR)	66
3.3.4- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	67
3.3.4.1- Generalidades	67
3.3.4.2- Técnicas voltamperométricas	67
3.3.4.2. A- Voltamperometría cíclica	68
3.3.4.2. B- Voltamperometría lineal con electrodo de disco rotatorio	70
3.3.4.3- Cronoamperometría	74
3.3.4.4- Espectrometría de masas acoplada a una celda electroquímica (DEMS)	76
3.4- EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA TIPO PEM	81
3.4.1- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	81
3.4.2- PREPARACIÓN DEL CONJUNTO MEMBRANA-ELECTRODO	84
3.4.3- METODOLOGÍA DE LOS ENSAYOS	86
3.5- BIBLIOGRAFÍA	86
4- CATALIZADORES BIMETÁLICOS PtAu/C	89
4.1- ESTADO DEL ARTE	91
4.2- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	93
4.3- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	101
4.3.1- DETERMINACIÓN DEL ÁREA ACTIVA	102
4.3.2- REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO	103
4.3.3- EFECTO DEL METANOL EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO	109
4.4- MEDIDA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA	113

4.5- CONCLUSIONES PARCIALES	116
4.6- BIBLIOGRAFÍA	116
 5- CATALIZADORES Pt y PtCo SOPORTADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE	 119
5.1- ESTADO DEL ARTE	121
5.2- CARACTERIZACIÓN DE LOS MWCNTs	124
5.3- CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN MWCNTs	130
5.3.1- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	130
5.3.2- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	137
5.3.2.1- Determinación del área activa	137
5.3.2.2- Reacción de Reducción de Oxígeno	139
5.3.2.3- Efecto del metanol en la Reacción de Reducción de Oxígeno	142
5.3.3- MEDIDA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA	144
5.4- CATALIZADORES DE PtCo SOPORTADOS EN MWCNTs	146
5.4.1- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	146
5.4.2- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	152
5.4.2.1- Determinación del área activa	152
5.4.2.2- Reacción de Reducción de Oxígeno	154
5.4.2.3- Efecto del metanol en la Reacción de Reducción de Oxígeno	157
5.4.3- MEDIDA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA ...	158
5.5- CONCLUSIONES PARCIALES	159
5.6- BIBLIOGRAFÍA	160
 6- Pt BASED CATALYSTS CONTAINING Ru AND Co (PtCo/C AND PtCoRu/C)	 165
6.1- STATE OF ART	167
6.2- PHYSICO CHEMICAL CHARACTERIZATION	168
6.3- ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION	172
6.3.1- DETERMINACION OF THE ELECTRODE ACTIVE AREA	172
6.3.2- OXYGEN REDUCTION REACTION	173
6.3.3- EFFECT OF METHANOL IN THE OXYGEN REDUCTION REACTION	177
6.3.4- STUDY OF THE Ru-OXIDES AT DIFFERENT POTENTIALS BY XPS	184

6.4- PERFORMANCE EVALUATION IN A SINGLE CELL	189
6.5- PARCIAL CONCLUSIONS	192
6.6- BIBLIOGRAPHY	192
7- CONCLUSIONES	197
8- ANEXOS	203

RESUMEN

En esta tesis se ha estudiado la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido sobre diferentes catalizadores. Además, se ha estudiado el efecto de la adición de metanol en dicha reacción. La reacción de reducción de oxígeno posee una cinética muy lenta, lo cual limita la eficiencia de las pilas de combustible tipo PEM. A pesar de que los electrocatalizadores Pt/C son actualmente los más utilizados como cátodos en este tipo de pilas debido a su elevada actividad intrínseca y estabilidad en medio ácido, se hace necesario desarrollar materiales más activos, selectivos y más baratos para la reducción de oxígeno. Los catalizadores utilizados en la ORR en pilas tipo PEM con alimentación directa de metanol (DMFC) deberán ser además tolerantes a dicho alcohol debido al paso de éste desde el ánodo hasta el cátodo (cross-over), lo cual provoca un potencial mixto haciendo que el rendimiento global de la pila de combustible disminuya.

Los catalizadores sintetizados fueron tanto aleaciones bi PtM ($M = \text{Co}, \text{Au}$) y trimetálicas PtMM ($M = \text{Co}, \text{Ru}$), como materiales monometálicos de Pt soportados sobre carbono Vulcan XC 72 R y nanotubos de carbono de pared múltiple MWCNT. La caracterización físico-química de los materiales preparados incluyó, entre otras técnicas, fluorescencia de rayos X por reflexión total, difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, análisis de los gases desprendidos por espectrometría de masas o reducción a temperatura programada. La caracterización electroquímica de los electrodos se llevo a cabo mediante voltamperometría cíclica y voltamperometría lineal con electrodo de disco rotatorio, lo cual permitió determinar el área activa del electrodo y calcular importantes parámetros cinéticos de la ORR. También se emplearon técnicas in situ como la espectrometría de masas acoplada a una celda electroquímica (DEMS). La actividad catalítica de los mejores electrocatalizadores fue evaluada en una monocelda tipo PEM con alimentación H_2/O_2 y $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$.

ABSTRACT

In this thesis, the oxygen reduction reaction (ORR) in acid medium has been studied over different catalysts. Furthermore, the effect of methanol in the ORR has been investigated. The slow kinetics of the oxygen reduction reaction limits the efficiency of the PEM fuel cells. Although Pt/C catalysts are currently the most widely employed in cathode applications due to its high intrinsic activity and stability in acid medium, the development of materials with a higher activity, selectivity and a lower price for the oxygen reduction reaction is necessary. Furthermore, catalysts used in the ORR in direct methanol fuel cells (DMFC) should be tolerant to this alcohol due to the methanol cross-over from anode to cathode, producing a mixed potential which makes decrease the performance of the fuel cell.

The synthesized catalysts were bi PtM (M = Co, Au) and trimetallic PtMM (M = Co, Ru) alloys as well as Pt monometallic materials supported on carbon Vulcan XC 72R and multiwall carbon nanotubes MWCNT. Physical chemical characterization has been accomplished by total X-ray fluorescence, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy, evolved gas analysis with mass spectrometry or temperature program reduction, among other. The electrochemical characterization of the electrodes has been carried out by cyclic voltammetry and linear voltammetry with rotating disk electrode, which allowed to determine the electrode active area and to calculate the most relevant kinetic parameters which describe the ORR. In situ techniques, as differential electrochemical mass spectrometry (DEMS), were also employed. The catalytic performance of the best electrocatalysts as cathode material in a single cell feeding with H_2/O_2 and $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ was evaluated.

1- INTRODUCCIÓN

1.1- MARCO ACTUAL	9
1.2- PILAS DE COMBUSTIBLE	12
1.2.1- GENERALIDADES	12
1.2.2- CLASIFICACIÓN	13
1.2.3- PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEMFC)	16
1.2.3.1- Placas bipolares y sistema de distribución de gases	18
1.2.3.2- Membrana	20
1.2.3.3- Electrodos	21
1.2.4- PILAS DE COMBUSTIBLE DE ALIMENTACIÓN DIRECTA DE METANOL (DMFC)	24
1.2.5- POTENCIALES DE CELDA Y EFICIENCIA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE	26
1.3- REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO (HOR)	31
1.4- REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL (MOR)	32
1.5- REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (ORR)	35
1.5.1- ELECTROCATALIZADORES PARA ORR	37
1.6- BIBLIOGRAFÍA	39

1- INTRODUCCIÓN

1.1- MARCO ACTUAL

El término “economía del hidrógeno” surge en Estados Unidos en 1973 durante la celebración de un seminario para analizar los nuevos esquemas para la producción y distribución de energía en el año 2000¹. Este concepto responde a una visión de futuro donde el hidrógeno, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad. Por aquel entonces, los avances conseguidos tanto en materiales como en electroquímica hacían posible la viabilidad de las pilas de combustible con hidrógeno para generar electricidad. Esta propuesta reduciría la dependencia actual de los combustibles fósiles ya que el hidrógeno podría generarse a partir de fuentes primarias como las renovables o la nuclear. Asimismo se disminuirían las emisiones de gases de efecto invernadero y otros contaminantes asociados a las fuentes primarias actuales, además de contribuir a una mejor utilización de los recursos naturales disponibles localmente, diversificando las fuentes y reduciendo la dependencia exterior.

Japón fue el primer país en establecer un plan nacional para la utilización del hidrógeno y las pilas de combustible como base de un nuevo sistema energético. En el año 2003 surge en Estados Unidos la “*hydrogen fuel initiative*”², cuyo objetivo fue el de acelerar el desarrollo de las tecnologías capaces de producir, transportar, almacenar y utilizar el hidrógeno paralelamente al desarrollo de pilas de combustible para vehículos, de modo que en el año 2030 el hidrógeno pudiera ser competitivo en el sector del transporte. Dentro de este marco, la Plataforma Tecnológica Europea del Hidrógeno y las Pilas de Combustible, creada por la Comisión Europea, surge con la finalidad de facilitar el desarrollo y acceso a los mercados de sistemas energéticos y de tecnologías basadas en hidrógeno y pilas de combustible para aplicaciones en el transporte, sistemas estacionarios y dispositivos portátiles económicamente competitivos³.

Dentro del ámbito de las pilas de combustible, y para que este mercado sea económicamente viable, es necesario introducir una serie de mejoras tecnológicas entre las que destacan el aumento de la densidad de potencia mediante el uso de nuevas membranas, y la disminución de la carga de metal noble (Pt) del catalizador. Uno de los aspectos críticos es el desarrollo de los componentes del conjunto membrana-electrodo (MEA), lo cual requiere trabajar en la fabricación de nuevas membranas que ayuden a alcanzar una alta eficiencia

energética a bajo coste ($< 20 \text{ €/m}^2$), con tiempos de operación no inferiores a 5000 horas y temperaturas de trabajo $\geq 120^\circ\text{C}$. Además, a pesar de que las reducciones en el contenido de Pt en los electrodos de las pilas de combustible han sido espectaculares en las últimas dos décadas, pasando de los 5 mg/cm^2 empleados en los años 80 a los 0.4 mg/cm^2 de la actualidad, es necesario reducir aún mas la cantidad empleada de este metal. En la actualidad se propone reducir el contenido en Pt por debajo de 0.3 mg/cm^2 para el año 2015. Para esa cantidad de carga la actividad deberá ser próxima a 1 W/cm^2 , es decir, la carga total máxima no debe superar los 0.3 g/KW .

El sector transporte constituye uno de los primeros campos de actividad económica de la Unión Europea. Dicho sector representa el 28% de las emisiones de CO_2 , el 35% del consumo energético y el 70% del consumo de petróleo. Dentro de este contexto, las pilas de combustible aparecen como una buena alternativa; Se prevé que la introducción de las primeras aplicaciones comerciales en el transporte por carretera se inicie, aproximadamente, a partir del 2010. De cumplirse los escenarios previstos, el número de vehículos propulsados con hidrógeno dentro de la Unión Europea pasará de algunas decenas de miles en 2010 a unos 500.000 vehículos en 2015, y alcanzará una cifra que oscilará entre los 2 y los 9 millones para el 2020 (entre el 1 y el 5% del parque móvil)⁴. Actualmente, el elevado coste de los sistemas de propulsión basados en pilas de combustible tipo PEM resulta inviable para competir en el mercado del transporte. Por ello, es necesario rebajar el coste de los mismos desde los 4000 €/KW que cuestan en la actualidad, hasta los niveles donde se sitúan los sistemas de propulsión convencionales (en torno a 30 €/KW)⁵.

En el caso de aplicaciones estacionarias de generación distribuida, las pilas de combustible aparecen como una opción muy adecuada en áreas donde no es posible o no resulta rentable la instalación de tendidos eléctricos. Adicionalmente, el calor producido durante su operación puede ser utilizado para calefacción. De este modo se puede aumentar la eficiencia energética global de los procesos. En la actualidad, y para este tipo de aplicaciones, existen en todo el mundo alrededor de 400 sistemas de pilas de combustible tipo PEM, bien para la producción de energía de uso inmediato o para reserva en casos de fallos en el suministro eléctrico en aplicaciones residenciales (potencias $\leq 10 \text{ KW}$)⁶. Los costes actuales de este tipo de sistemas se sitúan entre un 20 y un 40% por encima de los sistemas convencionales.

Otra aplicación interesante de las pilas de combustible tipo PEM es el uso para dispositivos portátiles como teléfonos móviles, radios, cámaras de video, etc. La principal ventaja de éstas frente a las baterías convencionales es el aumento del tiempo de operación de estos dispositivos en un factor de tres y su recarga inmediata. Las pilas de combustible portátiles existentes en la actualidad operan entre 1 W y 1 KW, y utilizan tecnología PEM con alimentación de hidrógeno y también con metanol. Se estima que hacen falta 10 años para que empiece a comercializarse este tipo de tecnología ya que aun deben superarse algunos problemas como son el alcanzar los niveles de potencia requeridos en un tamaño tan reducido o lograr una adecuada evacuación tanto del agua como del calor producido durante su funcionamiento. Para este tipo de aplicaciones portátiles, las pilas alimentadas con metanol presentan algunas ventajas respecto a aquellas que funcionan con hidrógeno, entre las que se encuentran su tamaño más reducido o la disminución de los problemas asociados a la manipulación del hidrógeno. El desarrollo de nuevas membranas capaces de aumentar la concentración de metanol y evitar la caída de tensión y potencia son requerimientos claves para la implementación de esta tecnología.

Como se ha explicado a lo largo de este apartado, las pilas de combustible pueden ser utilizadas en un gran número de aplicaciones mejorando tanto la eficiencia energética como el impacto medioambiental respecto al uso de sistemas tradicionales. Sin embargo, para la explotación a gran escala de este tipo de tecnologías aun son necesarios numerosos avances científicos y técnicos tanto en el ámbito de la producción limpia, almacenamiento y distribución de hidrógeno, como en el desarrollo de las pilas de combustible (producción a gran escala y mejoras de todos sus componentes). Teniendo en mente esta problemática, con la realización de esta Tesis Doctoral se pretendió mejorar uno de los componentes fundamentales de las pilas de combustible, el electrocatalizador catódico. La forma en que se abordó este objetivo así como los resultados obtenidos, se detallan en los diferentes capítulos de la presente memoria.

1.2- PILAS DE COMBUSTIBLE

1.2.1- GENERALIDADES

La invención de las pilas de combustible como sistemas de conversión de energía data del siglo XIX. En 1839, con sólo dos meses de diferencia, primero Christian F. Schöbein y luego Sir Willian R. Grove observaron que la combinación de hidrógeno con oxígeno en presencia de platino generaba una corriente eléctrica. Sólo tres años después Grove desarrolló esta observación en una pila de combustible a escala laboratorio⁷.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química contenida en una reacción en energía eléctrica. La estructura básica de estos dispositivos consiste en un electrolito en contacto con un ánodo y un cátodo poroso (Figura 1.1).

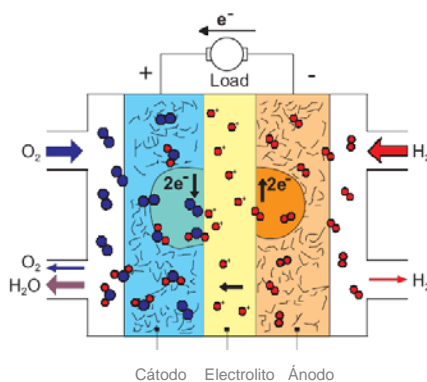


Figura 1.1- Representación esquemática de una pila de combustible tipo PEM

En una pila de combustible, el combustible se alimenta continuamente al ánodo (electrodo negativo) y el oxidante al cátodo (electrodo positivo). Las reacciones electroquímicas tienen lugar en dichos electrodos debido a la diferencia de potencial que se produce al enfrentarlos. Los electrones generados en el ánodo circulan hacia el cátodo, generándose así una corriente eléctrica. Existe una interfase entre los gases alimentados, el electrolito y los catalizadores del ánodo y del cátodo. La naturaleza de esta interfase juega un papel crucial en el desarrollo de las pilas de combustible, especialmente en aquellos dispositivos en los que el electrolito es líquido. En dichas pilas, la estructura porosa del electrodo puede “inundarse” debido a que le llegue una cantidad excesiva de electrolito, restringiendo así el acceso de especies gaseosas en la fase electrolítica hacia los sitios de reacción. Como consecuencia de

dichos problemas difusionales se produciría una reducción de la eficiencia del dispositivo. Por tanto, es importante mantener un cuidadoso balance entre los electrodos, el electrolito y las fases gaseosas dentro de la estructura porosa del electrodo.

El electrolito actúa como conductor iónico entre ánodo y cátodo, y completa el circuito de la pila. Por otra parte, las funciones de los electrodos porosos van desde proveer de superficie a los reactivos para que las reacciones puedan llevarse a cabo, hasta conducir iones dentro de la interfase electrodo-electrolito-gas.

Las pilas de combustible son dispositivos de conversión de energía que teóricamente tienen la capacidad de producir energía eléctrica de forma continua mientras se alimente a los electrodos combustible y oxidante. En realidad, la degradación, corrosión primaria o mal funcionamiento de sus componentes limita el tiempo de vida de las mismas. Sin duda, uno de los principales factores que ha influido en el desarrollo de las pilas de combustible ha sido el aumento de la concienciación sobre las consecuencias ambientales derivadas del uso de combustibles fósiles para generar electricidad o propulsar vehículos. Las pilas de combustible pueden ayudar a reducir la dependencia de los combustibles fósiles y disminuir las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, ya que sólo se obtiene agua y calor residual como subproductos. Además, poseen eficiencias mayores que los motores de combustión en la transformación energía-trabajo. Las eficiencias de las pilas de combustible varían desde un 60 hasta un 80-90% si se aprovecha el calor residual para cogeneración, mientras que en un motor de combustión se sitúan en torno al 30%.

1.2.2- CLASIFICACIÓN

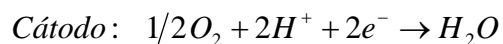
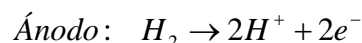
Existe una gran variedad de pilas de combustible en diferentes estados de desarrollo. Éstas pueden ser clasificadas atendiendo a distintos criterios como son el tipo de combustible y oxidante que emplean, si el combustible se procesa fuera (reformador externo) o dentro de la pila (reformador interno), el tipo de electrolito, la temperatura de operación, etc.

Generalmente las pilas de combustible se clasifican en función del electrolito que emplean, obteniendo así cinco tipos diferentes de pilas: de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de óxido sólido (SOFC). Una excepción a esta clasificación son las pilas de alimentación directa de metanol

(DMFC), en las cuales se alimenta metanol directamente al ánodo, y que se explicarán con mayor detalle en el apartado 1.2.4 de esta memoria. El electrolito de este tipo de celdas no es determinante para su clasificación.

i- Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC – Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) → Este tipo de pilas emplea como electrolito membranas de intercambio iónico (polímeros fluorosulfónicos ácidos u otros polímeros similares), las cuales son excelentes conductores de protones. La temperatura de operación ha de ser inferior a 120°C (limitación impuesta por la degradación del polímero). El contenido de agua en el electrolito es crítico ya que la celda debe operar en condiciones en las que el agua no se evapore más rápido que se produce, debido a que la membrana tiene que permanecer hidratada. Se requieren catalizadores con un elevado contenido en platino tanto para ánodo como para cátodo, así como un combustible rico en H₂ y con un contenido en CO inferior a 10 ppm (veneno para el catalizador).

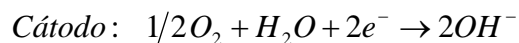
Las principales reacciones que tienen lugar son:



Como ventajas cabe destacar la gran resistencia al “crossover” de gas (paso de gas desde un electrodo a otro a través de la membrana) que posee este tipo de celdas así como la capacidad de operar a elevadas densidades de corriente. En el apartado 1.2.3. se describen con mayor detalle este tipo de pilas.

ii- Pilas de combustible alcalinas (AFC – Alkaline Fuel Cell) → El electrolito empleado en este tipo de pilas es una disolución concentrada (85% wt) de KOH en celdas que operan a elevadas temperaturas (~250°C), o menos concentrada (35-50% wt) en celdas que operan a temperaturas cercanas a los 120°C. El electrolito se confina en una matriz generalmente de asbestos. Los catalizadores empleados en este tipo de celdas son de níquel, plata, óxidos metálicos, espinelas y metales nobles. El CO actúa como veneno y el CO₂ reacciona con la potasa para formar K₂CO₃, con lo que se altera el electrolito. Es por esto que el combustible alimentado debe tener una elevada pureza.

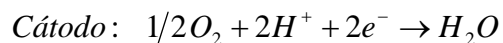
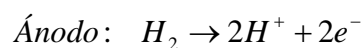
Las principales reacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La principal ventaja de las pilas AFC es la enorme variedad de electrocatalizadores que pueden utilizar respecto a otros tipos de pilas de combustibles. Además, este tipo de pilas presentan una gran reactividad sin necesidad de utilizar metales nobles en sus electrodos.

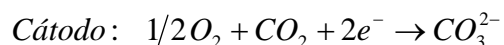
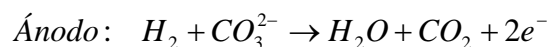
iii- Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell) → Este tipo de pilas utiliza ácido fosfórico 100% concentrado como electrolito, el cual se retiene en una matriz de carburo de silicio. La temperatura de operación va desde los 150 hasta los 220°C. A temperaturas inferiores el ácido fosfórico apenas es conductor iónico, y se produce envenenamiento con CO de los catalizadores de platino del ánodo.

Las principales reacciones que tiene lugar son:



Es importante tener en cuenta que el uso de ácido fosfórico 100% concentrado minimiza la presión de vapor del agua, con lo que la acumulación de agua en la celda deja de ser un problema. También cabe destacar que el CO₂ no reacciona con el electrolito ácido, por lo que no se requieren gases de alimentación tan puros como en otro tipo de pilas. Una de las principales desventajas de este tipo de pilas es la necesidad de utilizar una elevada cantidad de Pt en el catalizador catódico para promocionar la reacción de reducción de oxígeno.

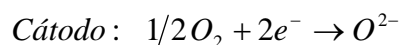
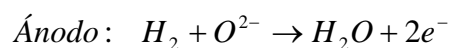
iv- Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC- Molten Carbonate Fuel Cell) → El electrolito empleado suele ser una combinación de carbonatos alcalinos, los cuales se retienen en una matriz cerámica de LiAlO₃. Las celdas operan a temperaturas entre 600 y 700°C, rango en el cual los carbonatos forman una sal fundida de elevada conductividad. Para que las reacciones tengan lugar suelen emplearse catalizadores de níquel en el ánodo y de óxido de níquel en el cátodo:



Algunas de las ventajas que posee este tipo de pilas son el menor coste de los catalizadores al no requerir metales preciosos, el uso de H₂ de baja pureza como alimento de la celda y la posibilidad de trabajar con CO₂ sin que ello conlleve problemas en el cátodo.

v- Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) → En este caso el electrolito es un sólido metálico no poroso, normalmente Y_2O_3 estabilizado con ZrO_2 . La pila opera a temperaturas entre los 600 y los 1000°C. Los materiales empleados como electrocatalizadores suelen ser $Co-ZrO_2$ ó $Ni-ZrO_2$ para ánodo, y estroncio dopado con $LaMnO_3$ para cátodo.

Las principales reacciones que tienen lugar son:



Como ventajas de este tipo de pilas cabe mencionar que los problemas de corrosión de los electrodos son mínimos y la impermeabilidad al “crossover” de gas de un electrodo a otro. Cabe destacar que las eficiencias tanto de este tipo de pilas como de las de carbonatos fundidos son muy elevadas, ya que puede aprovecharse el calor residual en forma de cogeneración.

Un resumen de las principales características de los distintos tipos de pilas de combustible puede observarse en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1- Tipos de pilas de combustible

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
T operación (°C)	< 120	100-250	150-220	600-700	600-1000
Portador de carga	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Electrolito	Polímero	KOH	H_3PO_4	Na_2CO_3	Cerámico
Electrodos	Pt	Ni, Ag, espinelas	Pt	Ni	Perovskitas
Potencias típicas	5-250 KW	5-150 KW	50 KW-11MW	100KW-2MW	100-250 KW
Aplicaciones	Transporte, militar, espacial, almacenamiento de energía		Sistemas estacionarios descentralizados	Sistemas estacionarios descentralizados y transporte	

1.2.3- PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEMFC)

Las pilas de combustible de membrana polimérica son dispositivos capaces de generar elevadas densidades de potencia, lo cual las convierte en una opción muy atractiva para aplicaciones estacionarias y móviles. Sus características más significativas son el empleo de una membrana polimérica de intercambio protónico como electrolito y que operan, generalmente, a temperaturas entre los 85 y los 105°C. Este tipo de pilas no presenta los problemas de corrosión derivados del uso de ácidos y bases. Además, tanto la puesta en marcha de las pilas

PEM como su respuesta a cambios en la demanda de potencia son muy rápidas. Debido a que el electrolito que se usa en este tipo de dispositivos es sólido, el sellado, montaje y manejo es más sencillo que en celdas con electrolitos en fase líquida. Las PEMFC fueron las primeras pilas de combustible utilizadas en el espacio en los años 60 para abastecer de agua potable a los astronautas (programa Gemini).

La Figura 1.2 representa el interior de una pila de combustible de membrana polimérica.

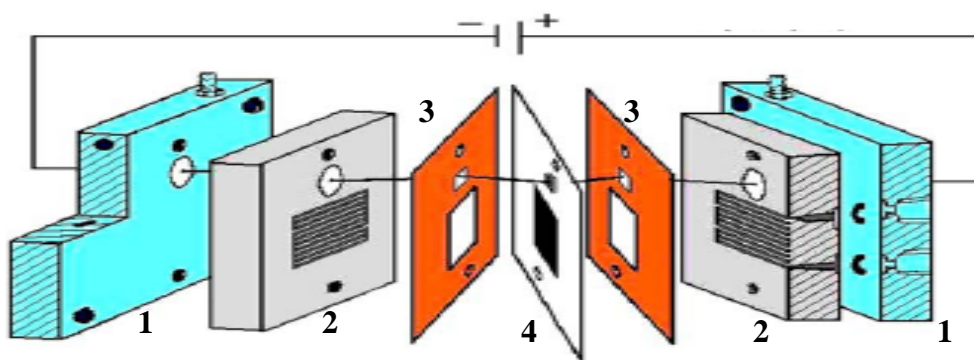


Figura 1.2- Componentes de una pila de membrana polimérica

Entre los componentes principales de este tipo de pila se incluyen las placas bipolares **(1)** que actúan como colectores para los electrones generados en el ánodo y que posteriormente se inyectan al cátodo; las placas difusoras de gases **(2)**, las cuales facilitan el acceso homogéneo de los gases combustible y oxidante a las capas catalíticas facilitando la reacción; las juntas **(3)**, cuya función es asegurar la estanqueidad del sistema; y el conjunto membrana-electrodo **(4)**, denominado habitualmente MEA (Membrane Electrode Assembly). En la Figura 1.3 se representa una MEA con mayor detalle.

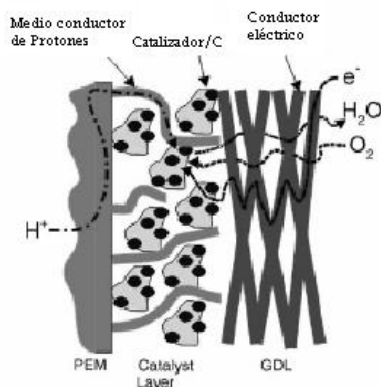


Figura 1.3- Conjunto Membrana-Electrodo (MEA)⁸

En la parte izquierda de la Figura 1.3 se distingue la membrana, la cual suele ser un polímero perfluorado con grupos ácidos sulfónicos terminales. La parte central la ocupa la capa catalítica, generalmente formada por catalizadores de base platino soportado sobre carbón, y la parte derecha de la figura representa la capa difusora de gases (GDL – Gas Diffusion Layer), la cual permite el acceso uniforme de los gases combustible y oxidante hacia los electrodos. Los componentes de la MEA, así como el resto de elementos que forman una pila de combustible tipo PEM se describen con más detalle en los apartados siguientes.

1.2.3.1- Placas bipolares y sistema de distribución de gases

Tanto las placas bipolares como las placas difusoras de gases son una parte esencial de las pilas de combustible. Cabe recordar que las primeras sirven como colectores de los electrones generados en el ánodo, mientras que las segundas facilitan el acceso de los gases reactantes a las capas catalíticas.

Para fabricar las placas bipolares se suele utilizar grafito, ya que éste es un material ligero, conductor y con una corrosión mínima en el ambiente de operación de las pilas PEM. La limitación que presenta el grafito es que es costoso y difícil de manejar, por lo que se están buscando alternativas al uso del mismo^{7,9}. Para que un material pueda ser empleado para fabricar placas bipolares debe de poseer una elevada conductividad y protección frente a la corrosión, tener una baja densidad con elevada resistencia mecánica, ser impermeable a los gases reactantes, químicamente inerte, permitir su mecanizado fácilmente y tener un bajo coste. El acero inoxidable se ha probado para este fin^{9,10}. A pesar de poseer una elevada impermeabilidad y conductividad, y de tener buenas propiedades mecánicas, se ha

comprobado que tiene una alta probabilidad de sufrir corrosión. Para evitar esto, y debido a que la pasivación queda descartada porque genera elevadas pérdidas óhmicas que limitan la potencia de la pila de combustible, se hace necesario recubrirlo con otros materiales como pueden ser el oro¹¹. El titanio recubierto con nitruro también presenta buenas propiedades para su uso en placas bipolares.

Para el buen funcionamiento de las pilas de combustible, el diseño del sistema de distribución de gases es un aspecto muy importante. En la Figura 1.4 se representan algunas de las configuraciones más utilizadas en las pilas tipo PEM.

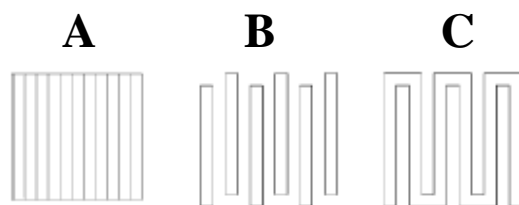


Figura 1.4- Canales de distribución de flujo. (A) Paralelo (B) Interdigital (C) Serpentin

En general, el flujo en paralelo no es óptimo para una distribución de gases homogénea debido a que el reactante puede fluir a cualquier parte disponible de la celda. Esto significa que si alguna parte del camino se encuentra bloqueada por, por ejemplo, agua líquida, la cantidad de gas que le llega a la parte correspondiente del electrodo disminuirá, y la distribución de gas ya no será homogénea¹². La ventaja de este tipo de canales es que la caída de presión es mínima. El sistema de distribución interdigital fuerza el flujo a través de la capa GDL, lo cual puede ser ventajoso para gases puros. Normalmente este sistema de distribución no se usa cuando se trabaja con aire debido a que el bloqueo por gotas de agua induce grandes diferencias de presión en la celda¹³. La configuración más utilizada es la de tipo serpentin ya que el bloqueo por agua es menor que en las otras dos. Por esto, la distribución de los gases es homogénea y total a lo largo del área del electrodo. La desventaja de este tipo de sistemas es la gran caída de presión y la dificultad de fabricación.

1.2.3.2- Membrana

La principal función de la membrana de intercambio protónico es proveer de un camino conductor a los cationes H^+ , al mismo tiempo que separa los gases reactivos.

Las membranas orgánicas basadas en el intercambio catiónico en pilas de combustible fueron concebidas por William T. Grubb en 1959¹⁴. Esta investigación condujo al desarrollo de los polímeros perfluorosulfonados usados en la actualidad. El material más comúnmente utilizado es el Nafion[®], fabricado por DuPont, el cual está formado por una estructura de politetrafluoroetileno, inerte en ambientes reductores y oxidantes, enlazada a cadenas perfluoradas con grupos sulfónicos terminales. Es decir:

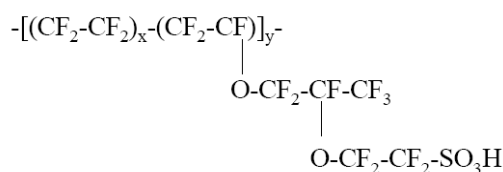


Figura 1.5- Estructura del Nafion[®]

El Nafion[®] está completamente fluorinado y por tanto no sufre una rápida degradación en la pila de combustible, ya que los enlaces C-F son más estables que los C-H¹⁵. Este tipo de membranas poseen una elevada acidez y también una elevada conductividad iónica. El material de la membrana es, necesariamente, un aislante eléctrico.

La conducción de protones tiene lugar vía grupos iónicos a través de la estructura del polímero, por lo que dicho transporte depende de la densidad de grupos sulfónicos terminales y del agua asociada a estos sitios. Mediante la humidificación de la membrana con agua, los grupos sulfónicos se disocian en iones H^+ hidratados y móviles (grupos H_3O^+) e iones SO_3^- fijos. De este modo los protones que proceden de la oxidación del combustible atraviesan la membrana en forma de H_3O^+ . Como consecuencia, humidificar correctamente la membrana es un punto clave para el funcionamiento de la pila de combustible, ya que si el contenido de agua es insuficiente, la conductividad iónica y la adherencia membrana-electrodo disminuyen, y si hay un exceso de humedad los electrodos pueden inundarse y los gases reactantes diluirse.

Una de las principales limitaciones que tienen estas membranas es que el rango de temperaturas en las que el polímero es estable es muy limitado. Esto hace que se estén

estudiando nuevas técnicas para preparar membranas más resistentes a la temperatura^{16,17} y con mayores conductividades iónicas (polimerización de plasma, anclaje por radiación)¹⁸.

1.2.3.3- Electrodos

En una pila de combustible tipo PEM los electrodos están formados por una capa catalítica (electrocatalizador) y una capa difusora de gases (GDL – Gas Diffusion Layer). Todo el sistema es poroso para asegurar el acceso de los gases oxidante y combustible a los electrocatalizadores y facilitar así las reacciones electroquímicas, así como para proporcionar un camino para extraer el agua formada desde el electrodo.

Las pilas de combustible de membrana polimérica utilizan metales nobles, generalmente platino, como electrocatalizadores. Para obtener la máxima dispersión catalítica y, consecuentemente, la máxima superficie electroactiva, los catalizadores se encuentran en forma de nanopartículas metálicas soportadas sobre carbón. El soporte de carbón asegura la conducción de electrones a través de la capa electroactiva¹⁹.

La capa difusora de gases, que está en contacto con la capa catalítica, suele estar formada por una estructura de carbón (tela o papel de carbón) para asegurar la conductividad electrónica entre el electrocatalizador y el colector de corriente. Además favorece la distribución uniforme del gas por el electrocatalizador, y permite la evacuación de productos (gases y líquidos). Para prevenir el encharcamiento del electrodo se suele impregnar la capa difusora de gases con politetrafluoroetileno, el cual le confiere suficiente hidrofobicidad.

A la hora de fabricar un buen electrodo es importante tener en cuenta la triple interfase que se ha de formar entre el gas reactante, las partículas de catalizador y el conductor iónico. La formación de dicha interfase asegura conductividad iónica y electrónica, así como un buen transporte de gases. Esta interfase suele obtenerse impregnando las partículas de catalizador soportadas en carbón con algún aglutinante ionomérico (normalmente Nafion[®] líquido) antes de prensarlas sobre la membrana para asegurar así un buen contacto entre las mayoría de las partículas electrocatalíticas y el electrolito (Figura 1.6). Este paso es decisivo para un buen funcionamiento del electrodo, ya que si la cantidad de aglutinante es insuficiente los sitios catalíticos permanecen inactivos, mientras que si existe un exceso de ionómero líquido éste puede bloquear los poros del sistema, con lo que el transporte de masa disminuye^{20,21}. Como se

indica en los siguientes párrafos, la interfase puede formarse mediante diferentes procedimientos.

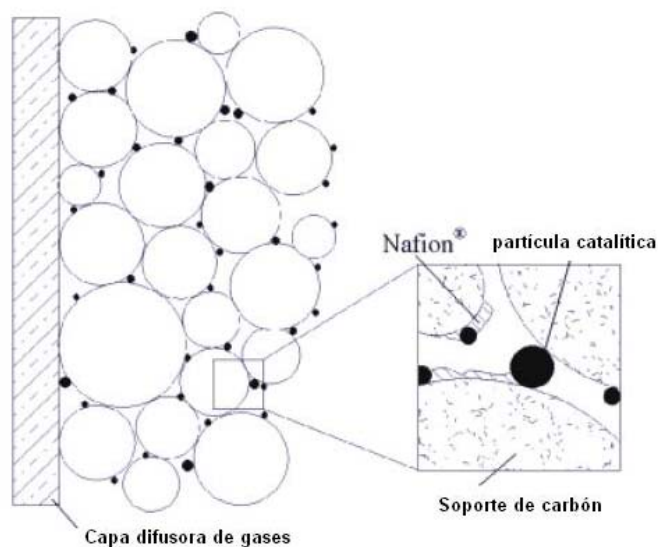


Figura 1.6- Triple interfase catalizador – gas – conductor iónico

Existen diferentes métodos para fabricar los electrodos. Entre ellos destacan las técnicas de vacío, de electrodeposición, método de capa fina y de confinamiento en politetrafluoroetileno (PTFE). Estos dos últimos métodos son los más empleados. Brevemente, el método de confinamiento^{20,21,22,23} consiste, como su propio nombre indica, en “confinar” el electrocatalizador en PTFE para después depositarlo sobre la GDL. Tras llevar a cabo diferentes pasos de acondicionamiento, se impregna la capa catalítica con una solución de Nafion® y el conjunto capa catalítica-GDL se prensa sobre la membrana para formar la MEA. A diferencia de éste procedimiento, en el método de capa fina^{24,25,26,27} se ponen en contacto directamente el electrocatalizador y el Nafion® líquido en un baño de ultrasonidos hasta la obtención de una solución homogénea. Seguidamente, la mezcla se deposita sobre la membrana, y a continuación se prensa la tela o papel de carbón (GDL) sobre el conjunto capa catalítica-membrana. En la Figura 1.7 se representa un esquema de ambos métodos.

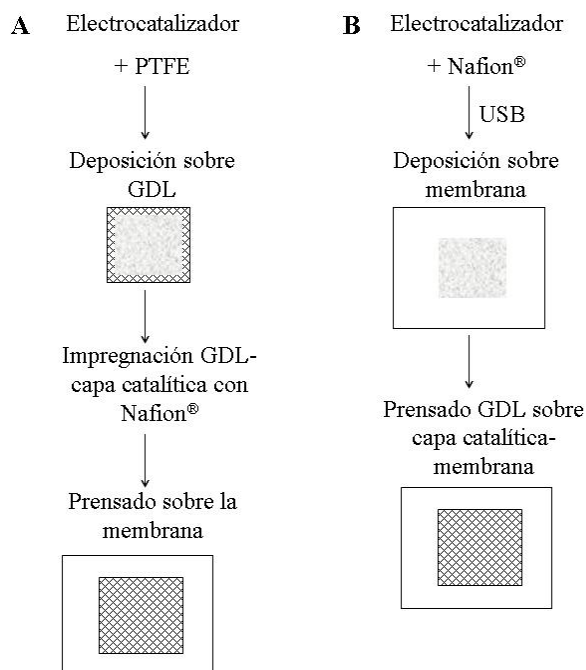
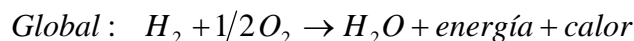
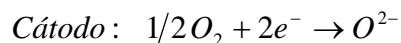
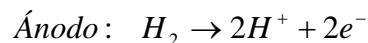


Figura 1.7- Fabricación de electrodos. (A) Confinamiento en PTFE (B) Capa fina

En las pilas tipo PEM, el hidrógeno molecular se oxida en el ánodo dando lugar a protones y liberando dos electrones que alcanzan el cátodo a través de un circuito externo. Los protones atraviesan la membrana y una vez en el cátodo reaccionan con el oxígeno formando agua.



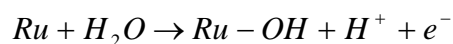
Entre el ánodo y el cátodo se genera un gradiente de potencial de aproximadamente 1.23V a circuito abierto. Este potencial es la fuerza electromotriz que provoca que los electrones atraviesen el circuito y lleguen al cátodo.

El material más utilizado como electrocatalizador para la reducción de oxígeno en el cátodo es el platino soportado sobre carbón. Debido a las bajas temperaturas de trabajo de las pilas PEM, las cargas metálicas en el cátodo son elevadas para compensar la lenta cinética de la reducción de oxígeno (la cinética del proceso catódico es seis ordenes de magnitud más lenta que la del proceso anódico)²⁸. Idealmente, en aplicaciones prácticas, se utiliza aire en vez de oxígeno puro como gas oxidante, lo cual disminuye notablemente la eficiencia de la pila de

combustible. Además, en condiciones de operación se ha demostrado que las partículas de platino del catalizador se agregan según pasa el tiempo (mecanismo de Ostwald), disminuyendo así su superficie activa, lo cual provoca una disminución en el rendimiento de la pila²⁹.

Como electrocatalizadores anódicos suelen emplearse metales nobles como el platino o aleaciones platino-metal soportadas sobre carbono. Habitualmente, la corriente de combustible empleada es hidrógeno con trazas de otros elementos o compuestos como CO, S y NH₃, en función de la procedencia del hidrógeno. Estas sustancias pueden envenenar en mayor o menor medida los catalizadores anódicos.

El CO es uno de los mayores venenos de las pilas de combustible de baja temperatura. El envenenamiento ocurre porque el CO se adsorbe sobre los sitios activos del platino, por lo que éstos dejan de estar disponibles para la reacción con hidrógeno. Para recuperar la superficie es necesario oxidar el CO a CO₂. Para evitar la contaminación del monóxido de carbono puede introducirse una pequeña cantidad de O₂ en la corriente de H₂ (~ 1%) para que así oxide el CO (“sangrado con aire”). Otra opción es emplear catalizadores tolerantes al CO, lo cual se consigue aleando el platino con un segundo metal como el rutenio. Este catalizador bimetalico tiene la capacidad de adsorber especies OH sobre su superficie a un potencial menos positivo que el Pt, con lo cual la oxidación del CO a CO₂ se ve favorecida (mecanismo bifuncional)³⁰. Es decir:



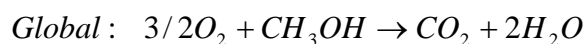
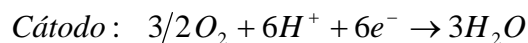
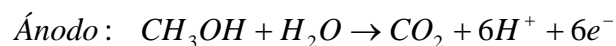
1.2.4- PILAS DE COMBUSTIBLE DE ALIMENTACIÓN DIRECTA DE METANOL (DMFC)

Las pilas de combustible de alimentación directa de metanol son un tipo especial de celdas de baja temperatura basadas en tecnología PEM. Éstas operan a temperaturas ligeramente superiores a las de la pilas PEMFC. En este tipo de pilas el metanol se alimenta directamente al ánodo sin ningún paso previo de reformado del alcohol para dar hidrógeno. Generalmente se utilizan disoluciones de metanol en agua (típicamente 1 ó 2 molar).

El uso de metanol como combustible se presenta como una opción atractiva porque se puede obtener a partir de biomasa^{31,32}. Además tiene la ventaja de tener una elevada energía

específica (173.6 Kcal/mol vs 57.7 Kcal/mol H₂)³³ y de que la actual infraestructura para el abastecimiento de combustible puede adaptarse al metanol.

Las principales reacciones que se producen en las pilas tipo DMFC son las siguientes:



Comparado con la oxidación del hidrógeno, la actividad catalítica de la oxidación del metanol es mucho menos eficiente^{34,35}. Aleando el platino con otros metales la actividad del catalizador aumenta notablemente. Se ha comprobado que especies como el Re, Os, Rh, Ru, Mo, Pb, Bi y Sn tienen un efecto promotor sobre la actividad catalítica en la oxidación de metanol. El factor determinante para que se de este efecto promotor es la formación de una capa adsorbida de especies oxigenadas sobre el segundo metal, las cuales son imprescindibles para la oxidación de intermedios adsorbidos. Los catalizadores anódicos más empleados en las pilas DMFC son aleaciones Pt-Ru soportadas sobre carbón.

Los catalizadores que se emplean para cátodos son los mismos que se utilizan para las pilas de combustible tipo PEMFC, es decir, nanopartículas de platino o aleaciones platino-metal soportadas sobre carbón.

Uno de los mayores problemas que presentan este tipo de pilas es el paso de metanol que se da a través de la membrana desde el ánodo hasta el cátodo, fenómeno conocido como “cross-over”^{36,37}. Las membranas que se utilizan en DMFC no son capaces de bloquear el paso de metanol ya que ésta es una molécula relativamente polar. El movimiento de protones en la membrana está asociado con el contenido de agua de la misma. Debido a las propiedades similares que presentan el metanol y el agua, las moléculas del alcohol, al igual que las moléculas de agua, atraviesan la membrana por arrastre electro-osmótico y por difusión. Ya en el cátodo, el metanol provoca un potencial mixto que hace que la oxidación del alcohol interfiera con la reducción de oxígeno. Como consecuencia el rendimiento de la celda disminuye. El “cross-over” de metanol depende de un gran número de factores, como por ejemplo el espesor y permeabilidad de la membrana, la concentración de alcohol en la alimentación, la temperatura de operación o la eficacia del catalizador anódico.

Para combatir esta problemática pueden seguirse diferentes estrategias. Una de ellas implica el desarrollo de membranas no permeables al metanol³⁸. La segunda estrategia consiste en sintetizar electrocatalizadores que además de tener una buena actividad en la reacción de reducción de oxígeno sean capaces de inhibir la adsorción de metanol.

1.2.5- POTENCIALES DE CELDA Y EFICIENCIA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible son celdas galvánicas. El máximo trabajo eléctrico (W_{el}) que puede obtenerse en una pila de combustible que opera a presión y temperatura constante viene determinado por el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) de la reacción electroquímica:

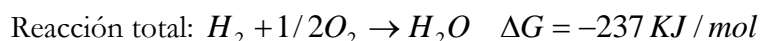
$$W_{el} = \Delta G = -nFE_{celda} \quad (1.1)$$

dónde n es el número de electrones implicados en la reacción, F es la constante de Faraday (96.487 C/g-mol e^-) y E_{celda} es la diferencia de potencial ideal de equilibrio de la celda cuando no hay paso de corriente.

De forma general, para una reacción electroquímica del tipo $aA + bB \rightarrow cC + dD$, la diferencia de potencial ideal de equilibrio viene definido por la ecuación de Nerst:

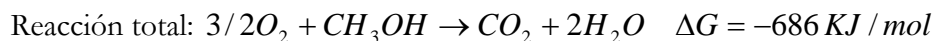
$$E_{celda} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad (1.2)$$

En condiciones estándar (25°C y 1 atm), para el caso de una pila alimentada con H_2/O_2 :



$$E_0 = \frac{-\Delta G}{nF} = 1.23V \quad (1.3)$$

Mientras que, en las mismas condiciones, cuando la celda está alimentada por CH_3OH/O_2 :



$$E_0 = \frac{-\Delta G}{nF} = 1.18V \quad (1.4)$$

Siendo E_0 la diferencia de potencial de equilibrio en condiciones estándar.

En resumen, puede decirse que una pila de combustible es un dispositivo donde cada reacción electroquímica se caracteriza por un potencial de equilibrio termodinámico descrito por la ecuación de Nerst (1.2). Incluso en condiciones donde no hay paso de corriente, el potencial de la celda puede ser menor que el potencial termodinámico debido a la formación de un potencial mixto y a la presencia de otros procesos parasitarios. Por tanto, el potencial a circuito abierto puede ser inferior al valor dado por la ecuación de Nerst.

Cuando la corriente fluye se produce una desviación del potencial de equilibrio que corresponde al trabajo eléctrico llevado a cabo por la celda. Dicho desviación respecto al valor de equilibrio se denomina sobrepotencial η .

$$E_{celda i \neq 0} = E_{celda i=0} - \sum \eta \quad (1.5)$$

Una de las razones por las aparece un sobrepotencial es que la velocidad de las reacciones en los electrodos es finita. Para una reacción tipo redox en un electrodo, la densidad de corriente j viene determinada por la ecuación de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \left[e^{\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta} - e^{\frac{-\alpha_C n F}{RT} \eta} \right] \quad (1.6)$$

dónde j_0 es la densidad de corriente de intercambio y α_A y α_C representan los coeficientes de transferencia de la reacción anódica y catódica, respectivamente.

La ecuación de Butler-Volmer se mantiene cuando la transferencia de carga domina la reacción electroquímica a pequeños valores de sobrepotencial y densidad de corriente. Además de este fenómeno de transferencia de carga, denominado polarización por activación, existen otros que producen desviaciones del potencial de equilibrio; los más importantes son la polarización óhmica y la polarización por concentración. En la Figura 1.8 se representa la curva de polarización E-j característica de una pila de combustible.

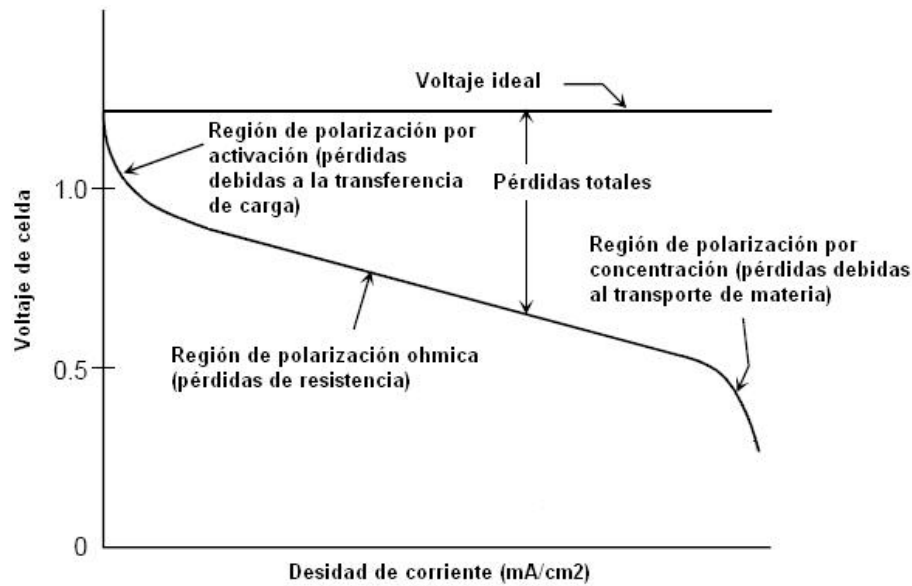


Figura 1.8- Curva característica E-j de una pila de combustible

La polarización por activación η_{act} , como se ha comentado en el párrafo anterior, es debida a la transferencia de carga y predomina a bajas densidades de corriente. Estas pérdidas están relacionadas con la cinética de las reacciones electroquímicas de los electrodos (barreras electrónicas), por lo que son debidas a la naturaleza del catalizador. La polarización por activación es muy elevada en la reacción de reducción de oxígeno comparada con la reacción de oxidación de metanol o hidrógeno. Las pérdidas por activación aumentan al aumentar la densidad de corriente. En las reacciones electroquímicas las especies reactivas deben superar una energía de activación. En el caso de reacciones electroquímicas con $\eta_{act} \geq 50-100$ mV, la caída de voltaje puede expresarse por medio de la ecuación de Tafel:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (1.7)$$

Las representaciones de Tafel permiten entender fácilmente y de forma visual el fenómeno de polarización por activación. Normalmente son utilizadas para calcular el coeficiente de transferencia y la densidad de corriente de intercambio a través de la extrapolación de la curva a $\eta_{act}=0$, lo cual es una medida de la máxima corriente que se puede obtener cuando este fenómeno de polarización es despreciable. La forma habitual de expresar la ecuación de Tafel es:

$$\eta_{act} = a + b \cdot \ln i \quad (1.8)$$

siendo $a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i$ y $b = \frac{RT}{\alpha nF}$ (pendiente de Tafel).

Otro importante fenómeno que produce pérdidas de voltaje es la polarización óhmica η_{ohm} . Éstas son debidas a la resistencia al flujo de iones en el electrolito y a la resistencia al flujo de electrones que se produce en el electrodo, y son prácticamente constantes a lo largo de toda la operación de la pila de combustible. Para disminuir la polarización óhmica basta con disminuir la separación entre electrodos y aumentar la conductividad iónica del electrolito. Las pérdidas óhmicas pueden expresarse a través de la ley de Ohm:

$$\eta_{ohm} = i \cdot R \quad (1.9)$$

Dónde i es la corriente que fluye a través de la celda, y R es la resistencia total de la celda (resistencia iónica, electrónica y de contacto).

La polarización por concentración η_{conc} , al igual que la polarización óhmica, ocurre a lo largo de toda la operación de la celda, pero este fenómeno comienza a ser predominante a elevadas densidades de corriente. Estas pérdidas son debidas a la incapacidad de proveer de suficiente cantidad de reactivo a los sitios de reacción. Esto produce un gradiente de concentración entre el bulk y la superficie del electrodo. Una gran cantidad de fenómenos pueden contribuir a la polarización por concentración, entre los que destacan la lenta difusión de la fase reactiva a través de los poros del electrodo, la disolución de los reactantes dentro y fuera del electrolito o la difusión de los reactivos y productos a través del electrolito hacia y desde los sitios de reacción. El fenómeno que más contribuye a la polarización por concentración es el lento transporte de los reactivos y productos hacia y desde los sitios de reacción. La velocidad de la transferencia de masa hacia un electrodo viene descrita por la primera ley de Fick:

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \quad (1.10)$$

Dónde D es el coeficiente de difusión de la especie reactiva, δ es el espesor de la capa de difusión y C_B y C_S son las concentraciones de especie reactiva en el bulk y en la superficie del electrodo, respectivamente. La máxima velocidad a la cual el reactivo puede ser suministrado al electrodo viene determinada por la corriente límite i_L ($C_S=0$):

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (1.11)$$

La ecuación de Nerst en condiciones de equilibrio puede formularse mediante la ecuación (1.12), mientras que cuando fluye la corriente responde a la ecuación (1.13).

$$E_{i=0} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad (1.12)$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_S \quad (1.13)$$

Combinando las expresiones (1.10)-(1.13) se obtiene la ecuación que gobierna la polarización por concentración:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_S}{C_B} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (1.14)$$

Como ya se ha ido comentando a lo largo de todo este apartado, el resultado final de todas estas pérdidas es que el voltaje de la celda es menor que el potencial teórico:

$$E_{celda\ i \neq 0} = E_a - E_c - \eta_{ohm} \quad (1.15)$$

$$E_{celda\ i \neq 0} = E_{celda\ i=0} - |\eta_c| - |\eta_a| - \eta_{ohm} \quad (1.16)$$

dónde $\eta_c = \eta_{act,c} + \eta_{conc,c}$ y $\eta_a = \eta_{act,a} + \eta_{conc,a}$. El objetivo que se quiere alcanzar es minimizar la polarización para que así el potencial de celda se aproxime al teórico. Esto puede lograrse modificando los diseños de las celdas (mejoras en las estructuras de los electrodos, mejores electrocatalizadores, electrolitos más conductores, etc.) o bien, para una celda dada, modificando las condiciones de operación (aumentar la presión de los gases reactantes, aumentar la temperatura de trabajo, etc.). En cualquier caso, para cualquier tipo de pila de combustible, debe existir un compromiso entre el logro de una mayor eficiencia operando a mayores presiones y temperaturas, y los problemas asociados con la estabilidad y durabilidad de los componentes de la celda que están siendo sometidos a esas severas condiciones de trabajo.

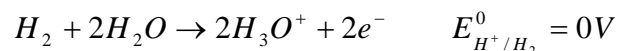
Una variable muy útil para comparar celdas con diferentes diseños y componentes es la eficiencia electroquímica, la cual puede calcularse como:

$$\varepsilon_V = \frac{E_{celda}}{E_{ter\ mod\ inámico}} = 1 - \frac{(|\eta_{act}| + |\eta_{conc}| + \eta_{ohm})}{E_0} \quad (1.17)$$

La eficiencia electroquímica aporta más información sobre las pilas de combustible que la eficiencia termodinámica y está directamente relacionada con la operación de la celda.

1.3- REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO

Como ya se ha comentado en el apartado 1.2.3. de esta memoria, la reacción anódica que tiene lugar en las pilas de combustible de membrana polimérica es la oxidación del hidrógeno que se alimenta. La oxidación del hidrógeno se produce fácilmente en catalizadores base Pt y su cinética es muy rápida. Normalmente, la reacción de oxidación de hidrógeno a elevadas densidades de corriente está controlada por la transferencia de masa. Este proceso implica la adsorción del gas sobre la superficie del catalizador seguido por la disociación de la molécula de hidrógeno y reacción electroquímica, siendo la reacción global de oxidación de hidrógeno:



La reacción de oxidación de hidrógeno puede tener lugar a través de dos caminos diferentes³⁹. De forma general, para un catalizador de Pt:

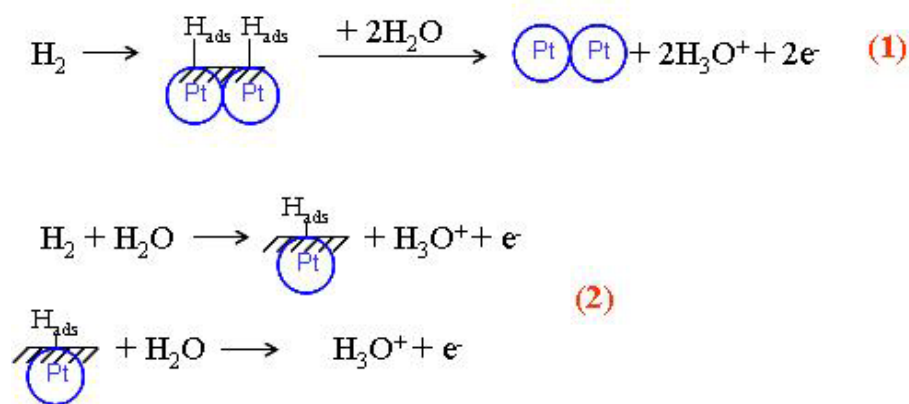


Figura 1.9- Mecanismos de oxidación de H₂.

(1) Tafel-Volmer (2) Heyrovsky-Volmer

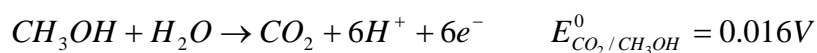
El mecanismo depende tanto del tipo de electrolito como del catalizador. Se ha descrito que la oxidación del hidrógeno ocurre preferencialmente vía mecanismo de Tafel-Volmer sobre Pt (110) tanto en medio ácido como alcalino, mientras que en Pt (100) tiene

lugar vía mecanismo de Heyrovsky-Volmer en medio ácido y Tafel-Volmer en medio alcalino⁴⁰.

Aunque esta reacción es muy rápida sobre catalizadores basados en Pt, cuando se utiliza hidrógeno con impurezas pueden surgir problemas en la pila de combustible. A modo de ejemplo, si el hidrógeno está contaminado con CO, éste puede bloquear los sitios activos del catalizador e impedir la adsorción del H₂.

1.4- REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL

La reacción de oxidación de metanol es una reacción muy compleja desde el punto de vista mecanístico^{41,42,43}. Comparada con la reacción de oxidación de hidrógeno, ésta es al menos 3 ó 4 órdenes de magnitud más lenta. Es por esto que usualmente necesita cantidades de catalizador hasta 10 veces superiores. Aunque termodinámicamente es similar a la reacción de oxidación de hidrógeno, especialmente en términos de potencial de oxidación, la reacción de electrooxidación de metanol es un proceso lento que implica la transferencia de seis electrones para que se produzca la oxidación completa a CO₂:



Durante este proceso pueden formarse múltiples intermedios de reacción que disminuyen la eficiencia global de la pila de combustible; entre ellos destacan el formaldehído, el ácido fórmico y el formiato de metilo^{44,45,46}:



En cualquier caso, es altamente improbable que la transferencia de seis electrones ocurra simultáneamente, con lo cual la reacción de oxidación de metanol implica la adsorción de dicho alcohol seguida de una serie de pasos de desprotonación y oxidación. En la Figura 1.10 se representa de forma general un esquema del mecanismo de oxidación de metanol.

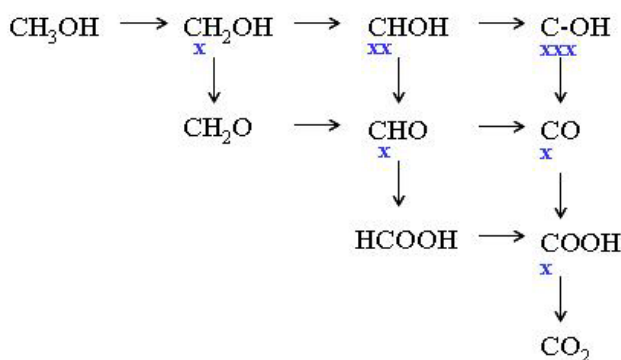


Figura 1.10- Mecanismo de oxidación de metanol

En dicho esquema, el subíndice “x” representa un átomo de Pt. Cada paso de reacción implica la transferencia de un electrón. La deshidrogenación ocurre de izquierda a derecha, mientras que la oxidación por medio de especies -OH_{ads} se representa en la dirección perpendicular. Como se ha comentado en párrafos anteriores, el primer paso de la oxidación de metanol consiste en la adsorción deshidrogenativa de dicha molécula. Existe una gran controversia sobre cómo se produce este proceso. Los mecanismos más ampliamente aceptados fueron enunciados por Bagotski y colaboradores⁴⁷ y por Davis y colaboradores⁴⁸. En el primero de ellos la quimisorción comienza con la ruptura de un enlace C-H mientras que en el segundo mecanismo se inicia con la escisión del enlace O-H. En realidad, la ruptura de un enlace C-H está ligeramente más favorecido que la ruptura de un O-H (414.20 *vs* 462.75 KJ/mol). En la Figura 1.11 se representa un esquema de ambos mecanismos, los cuales dan como producto final CO adsorbido de forma lineal (CO_L) o tipo puente (CO_B).

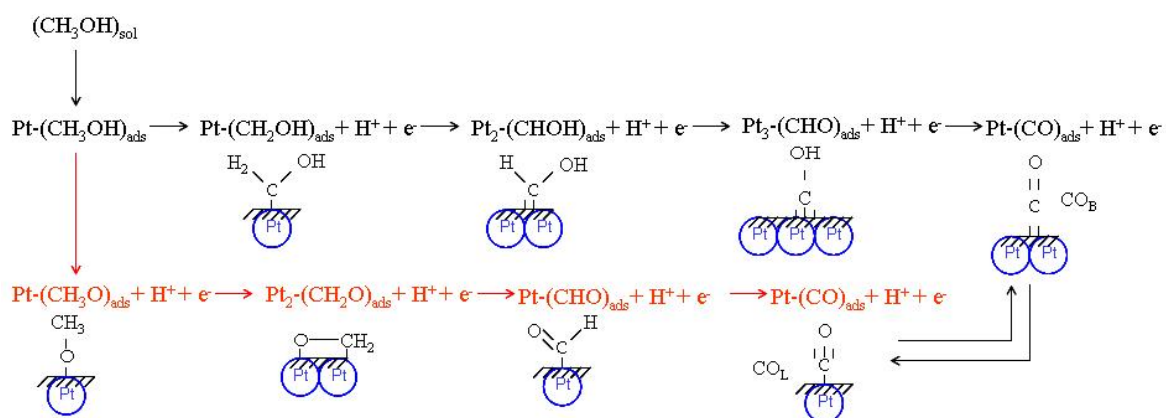
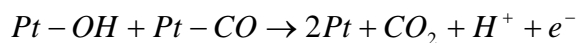
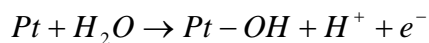


Figura 1.11- Mecanismos de adsorción/desprotonación de metanol propuestos por Bagotski y colaboradores (negro) y Davis y colaboradores (rojo)

Tras la adsorción y deshidrogenación del metanol, y en ausencia de un elemento promotor, se produce la descarga de agua a elevados sobrepotenciales anódicos sobre el Pt. A continuación, los grupos Pt-OH formados reaccionan con los residuos metanólicos vecinos para dar CO₂:



Teniendo en cuenta que se parte de distintos intermedios de reacción, la electrooxidación puede llevarse a cabo siguiendo diferentes caminos de reacción. A modo de esquema, la Figura 1.12 representa algunos caminos de oxidación. En rojo se representan los intermedios que surgen cuando se ha llevado a cabo el mecanismo de Davis y colaboradores, mientras que el negro representa los subproductos originados cuando la adsorción/desprotonación de metanol ha tenido lugar mediante el mecanismo propuesto por Bagotski y colaboradores.

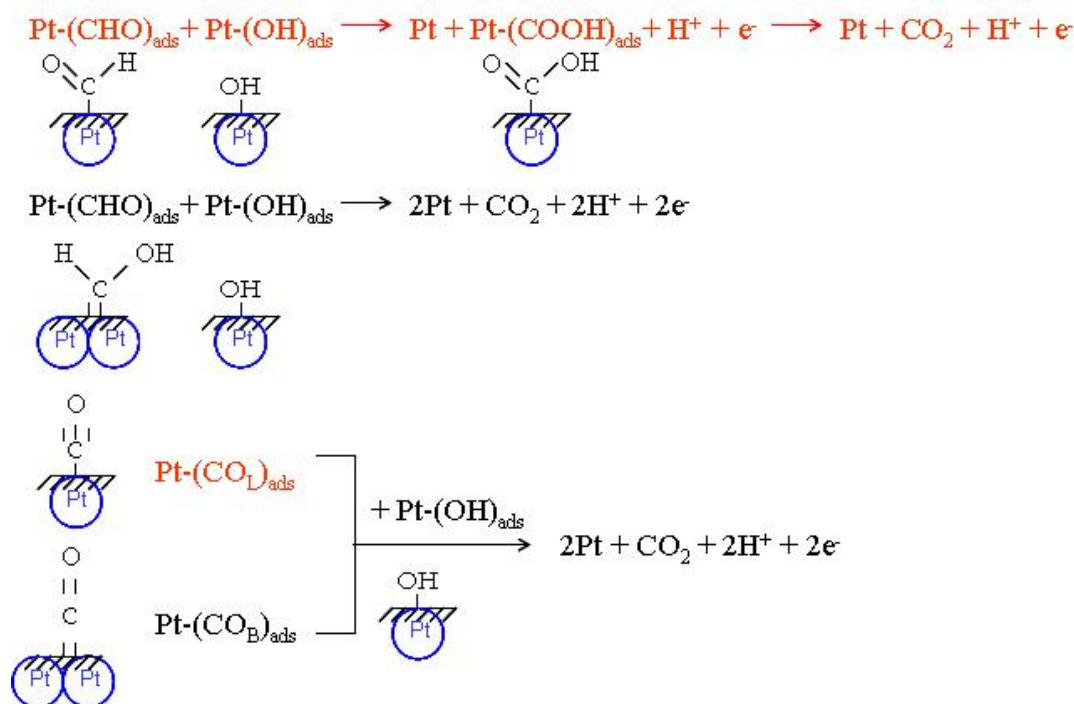


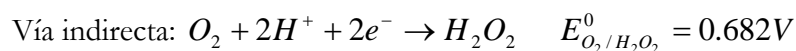
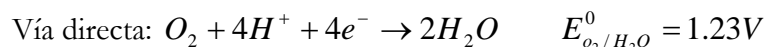
Figura 1.12- Mecanismos de oxidación de residuos metanólicos

El proceso global de oxidación de metanol a CO₂ tiene lugar a través de la donación de seis electrones. Para que un catalizador sea activo en la electrooxidación de metanol debe ser capaz de producir la descarga de agua a bajos potenciales al mismo tiempo que cataliza la

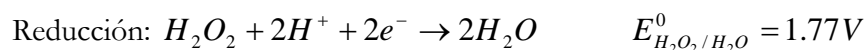
oxidación de CO a CO₂. La disociación del agua sobre superficies de Pt sólo tiene lugar a velocidades significativas a potenciales que oscilan entre los 0.45-0.50 V *vs* RHE^{49,50,51}. Por este motivo, se hace necesaria la adición de un segundo metal como puede ser Ru, Sn ó Ni^{52,53,54,55,42}. En cualquier caso el mecanismo por el cual este promotor mejora la reacción de oxidación de metanol es todavía un tema controvertido^{56,57,58}. Principalmente existen tres hipótesis al respecto. La primera de ellas sugiere que los elementos promotores alteran las propiedades electrónicas del sustrato o actúan como un intermedio redox^{59,60}. La segunda hipótesis señala que los elementos promotores actúan como agentes que bloquean la formación de especies que envenenan los sitios activos de reacción. La tercera hipótesis defiende el mecanismo bifuncional, en el cual la oxidación tanto del metanol como de las especies intermedias aumenta debido a la adsorción de oxígeno o especies hidroxiladas sobre el elemento promotor^{57,30}. Combinando la teoría electrónica con el mecanismo bifuncional puede establecerse que el papel que desempeña el elemento promotor es el de aumentar la adsorción de especies –OH sobre la superficie catalítica a bajos sobrepotenciales y disminuir la fortaleza del enlace de residuos metanólicos (venenos para el catalizador).

1.5- REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

Existen dos caminos diferentes para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido. En uno de los caminos se ponen en juego cuatro electrones (vía directa), y en el otro dos (vía indirecta).



Tras la reducción vía indirecta se puede dar otra reducción o una descomposición química:



El camino que transcurre a través de cuatro electrones es el deseable ya que no implica la formación de especies peróxido que acelerarían la degradación de la membrana electrolítica, y la eficiencia faradaica de la reacción es mayor.

En la Figura 1.13 se representa el esquema de reacción propuesto por Wroblowa y colaboradores⁶¹ para la reducción de oxígeno, en el cual se intenta describir la competición que se produce entre los dos caminos de reacción. Dicho esquema distingue entre el oxígeno adsorbido que se reduce a través de un mecanismo directo vía cuatro electrones (k_1) o a través de una serie de pasos formando H_2O_2 como intermedio de reacción (k_2), el cual puede ser luego reducido a agua (k_3). Adicionalmente, el H_2O_2 puede también descomponerse en agua y O_2 (k_4) o pasar a la solución (k_5).

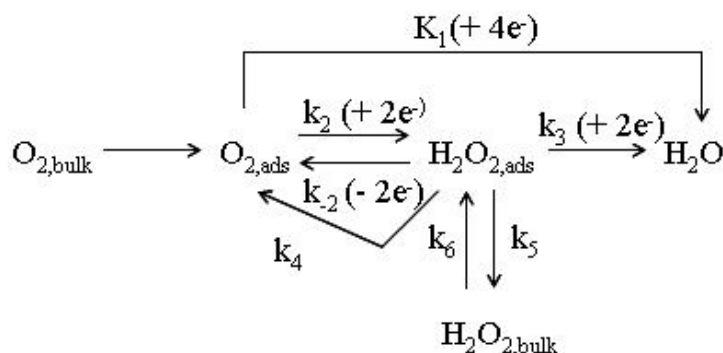


Figura 1.13- Esquema de la reacción de reducción de O_2 propuesto por Wroblowa y col.

Los distintos caminos de reacción son consecuencia directa de diferentes tipos de adsorción. Las posibilidades de adsorción del oxígeno se representan de forma esquemática en la Figura 1.14.

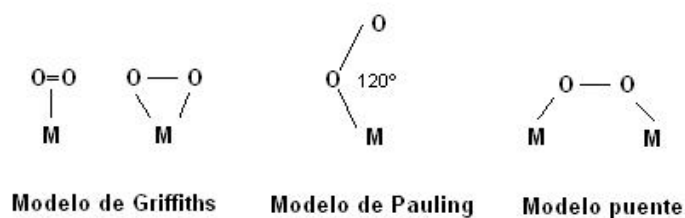


Figura 1.14- Modelos para la adsorción de O_2 sobre superficies catalíticas⁶²

En la Figura 1.15 se representan los diferentes mecanismos para la reacción de reducción de oxígeno. De acuerdo con las investigaciones llevadas a cabo por Yeager, una vez que el oxígeno se adsorbe siguiendo el modelo de Pauling, el enlace O-O permanece casi inalterado. Por tanto, el camino B favorece la formación de H_2O_2 . Sin embargo, la adsorción siguiendo los modelos de Griffiths y puente provoca que el enlace O-O se estire, y por tanto facilita la descomposición de la molécula de O_2 . En consecuencia, la reducción vía cuatro electrones está favorecida en estos casos.

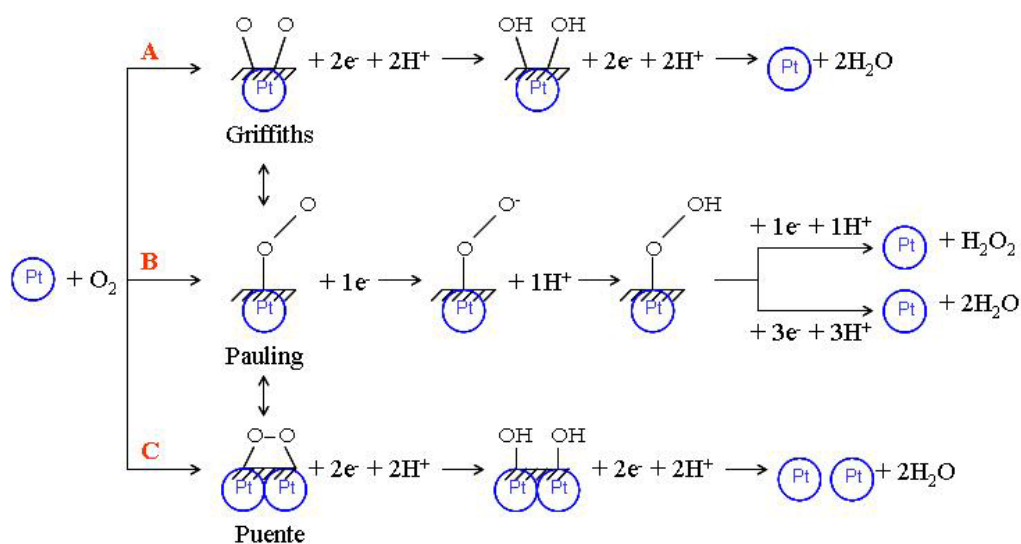


Figura 1.15- Mecanismos de reacción para la reducción de oxígeno

El camino de reacción que sigue la reducción de oxígeno depende también fuertemente del pH del electrolito, y de la presencia o ausencia de aniones adsorbidos en el electrolito y sobre la superficie del catalizador. Cabe mencionar que en medio ácido, los materiales carbonosos no muestran actividad catalítica para la reducción de oxígeno, haciendo de ellos excelentes materiales para soportar partículas metálicas.

1.5.1- ELECTROCATALIZADORES PARA ORR

Como ya se ha mencionado en apartados anteriores, la reacción de reducción de oxígeno posee una cinética muy lenta, lo cual hace que se produzcan pérdidas de entre 0.3 y 0.4 V. A pesar de que los electrocatalizadores Pt/C son actualmente los más utilizados como cátodos en pilas de combustible tipo PEM debido a su elevada actividad intrínseca y estabilidad en medio ácido, se hace necesario desarrollar materiales más activos, selectivos y más baratos para la reducción de oxígeno. Para ello pueden seguirse diferentes vías. Una de ellas consiste en aumentar la utilización del Pt por medio de una mayor dispersión en el soporte carbonoso. Esto puede llevarse a cabo funcionalizando el soporte con el fin de crear así sitios preferenciales para el anclaje de las nanopartículas metálicas^{63,64}.

Otro método consiste en alejar el Pt con diferentes elementos de transición que provoquen un aumento de la actividad electrocatalítica de la reacción. Dicho aumento en la actividad ha sido interpretado de diferentes formas.

Se ha propuesto que alea el Pt con ciertos metales de transición provoca un aumento en las vacantes de la banda d por átomo, lo cual produce una disminución en la energía libre de Gibbs de la transferencia electrónica, favoreciendo la actividad de los catalizadores en la ORR^{65,66,67}. En este sentido la distancia de los centros metálicos Pt-Pt juega un papel fundamental en la actividad del catalizador. En función del metal con el que se alea, Mukerjee y colaboradores encontraron que la relación entre la actividad en la ORR de los electrocatalizadores y la distancia Pt-Pt puede ajustarse a una curva tipo volcán. En el máximo de la curva se localiza la aleación PtCr/C.

Por otro lado, Ruban y colaboradores⁶⁸ estudiaron el efecto que tiene en la posición de la banda d de diferentes metales la aleación con otros elementos. Ellos concluyeron que al alea un metal con otro se produce un desplazamiento de la banda d, lo cual provoca variaciones en la energía de adsorción y activación de ciertas moléculas. Cuando pequeños elementos de la tabla periódica (pequeño radio Wigner-Seitz) se alean o colocan encima de grandes elementos, el centro de la banda d sufre un desplazamiento hacia arriba en los elementos de menor tamaño y hacia abajo en los mayores para mantener localmente la misma ocupación en la banda d. Esto provoca una disminución en la fortaleza de la interacción con moléculas tipo O₂ sobre los elementos de mayor tamaño de la aleación. Esto ocurriría al alea, por ejemplo Pt con metales de menor tamaño como puede ser el Co.

Otro factor a tener en cuenta es la oxofilicidad del catalizador. Stamenkovic y colaboradores⁶⁹ vieron que aleando el Pt con otros metales como Co o Ni se inhibe la formación de Pt-(OH)_{ads}, lo cual hace que los sitios activos para la reducción de oxígeno estén libres para la disociación del mismo. Esto provoca un aumento en la actividad de estos catalizadores PtCo/C y PtNi/C en la reacción de reducción de oxígeno.

Además, es importante tener en cuenta que la reducción de oxígeno es una reacción sensible a la estructura del catalizador. Entre otros, Kinoshita⁷⁰ y Peuckert y colaboradores⁷¹, comprobaron que la cara cristalina (100) de pequeñas nanopartículas metálicas de Pt es la fase más activa para la reducción de oxígeno.

El tamaño de las nanopartículas metálicas es también un parámetro muy importante en la ORR. Se ha comprobado que los catalizadores con tamaño de partículas comprendido entre los 3.5 y los 5.5 nm tienen una actividad máxima en la ORR^{71,72}. Los cristales que poseen diámetros menores presentan bajas reactividades. La actividad de los electrocatalizadores base Pt en la reacción de reducción de oxígeno está impedida por la formación irreversible de una

capa de óxidos de platino, lo cual ocurre a potenciales más positivos que 0.75V. La adsorción de esa capa de óxidos es más fuerte sobre las partículas de Pt que poseen un tamaño muy pequeño ($< 2\text{nm}$)⁷³. En realidad la oxofilicidad de las partículas de platino aumenta al disminuir el tamaño de partícula, lo cual se debe a que estas partículas tan pequeñas poseen un número suficiente de sitios de baja coordinación que provocan la formación de fuertes enlaces Pt-OH que cubren la superficie del catalizador^{74,75}.

Teniendo en cuenta todos estos factores se han investigado diferentes familias de catalizadores bimetalicos y trimetalicos tipo PtCo/C^{65,69,76,77,78,79}, PtNi/C^{69,79,77,78}, PtCr/C^{65,77,80}, PtFe/C^{75,79,76}, PtCu/C^{76,81,82}, PtV/C^{77,83}, PtW/C⁸⁴, PtCoCu/C. Se ha comprobado que su actividad en la reacción de reducción de oxígeno aumenta con respecto a la de los catalizadores Pt/C. Además, con el objetivo de eliminar el Pt de la formulación de los catalizadores catódicos y poder así disminuir costes, se está investigando la actividad en ORR de materiales tipo Pd-W/C⁸⁵, RuSe/C^{86,87} ó Co y Fe soportados en tialocianinas^{88,89}, entre otros.

Tal y como se explicó en el apartado 1.2.4., los catalizadores catódicos que trabajan en celdas de alimentación directa de metanol además de ser activos en la reacción de reducción de oxígeno, deben de ser tolerantes al metanol debido al paso de dicho alcohol desde el ánodo hacia el cátodo. Esta situación provoca un potencial mixto haciendo que el rendimiento global de la pila de combustible disminuya. Entre los materiales estudiados para este tipo de aplicación destacan PtBi/C⁹⁰ ó PtFe/C⁹¹.

1.6- BIBLIOGRAFÍA

¹ T.N. Veziroglu, "Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems", 2009, ed. Springer Netherlands, p. 1-6

² <http://georgewbush-whitehouse.archives.gov>

³ <http://www.hfpeurope.org>

⁴ <http://www.opti.org>

⁵ <http://www.aeh2.org>

⁶ <http://www.fuelcells.org>

⁷ L. Carrete, K.A. Friedrich, U. Stimming. Fuel Cells 1 (2001) 5.

-
- ⁸ S. Litster, G. McLean. *J. Power Sources* 130 (2004) 61.
- ⁹ D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin, S.J. Rowen. *J. Power Sources* 86 (2000) 237
- ¹⁰ R. Hornung, G. Kappelt. *J. Power Sources* 72 (1998) 20.
- ¹¹ P.L. Hentall, J.B. Lakeman, G.O. Mepsted, P.L. Adcock, J.M. Moore. *J. Power Sources* 80 (1999) 235
- ¹² X.-D. Wang, X.-X. Zhang, W.-M. Yan, D.-J. Lee, A. Su. *Int. J. Hydrogen Energy* (2009) in press.
- ¹³ T. V. Nguyen. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L103.
- ¹⁴ W.T. Grubb Jr. *J. Electrochem. Soc* 106 (1959) 275.
- ¹⁵ M. Perry, T. Fuller, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) S59.
- ¹⁶ T. Matsui, T. Kukino, R. Kikuchi, K. Eguchi. *Electrochem. and Solid State Lett.* 8 (2005) A256.
- ¹⁷ P. Heo, T. Harada, T. Hibino. *Electrochem. and Solid State Lett.* 12 (2009) B1.
- ¹⁸ M.A. Hickner, B.S. Pivovar. *Fuel Cells* 5 (2005) 213.
- ¹⁹ A.L. Dicks. *J. Power Sources* 156 (2006) 128.
- ²⁰ S.J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y.W. Rho, Y.T. Kho, T.H. Lee. *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3693.
- ²¹ E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan. *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2209.
- ²² Y.-G. Chun, C.-S. Kim, D.-H. Peck, D.-R. Shin. *J. Power Sources* 71 (1998) 174.
- ²³ O.J. Murphy, G.D. Hitchens, D.J. Manko. *J. Power Sources* 47 (1994) 353.
- ²⁴ M.S. Wilson, S. Gottesfeld. *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 1.
- ²⁵ Z. Qi, A. Kaufman. *J. Power Sources* 109 (2002) 227.
- ²⁶ S. Gamburzev, A.J. Appleby. *J. Power Sources* 107 (2002) 5.
- ²⁷ V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez. *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 297.
- ²⁸ V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Markovic. *Science* 315 (2007) 493.
- ²⁹ Y. Shao, G. Yin, Y. Gao. *J. Power Sources* 171 (2007) 558.
- ³⁰ A. Hamnett. *Cat. Today* 38 (1997) 445.
- ³¹ C. Lamy, J.M. Leger, S. Srinivasan, in: J.O'M Bockris, et al. (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Kluwer Academic, New York, 2001, p. 34.

-
- ³² A.S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci. *Fuel Cells* 1 (2001) 133.
- ³³ Olah, "Beyond Oil and Gas: The methanol Economy" Ed Wiley-VCH (1998).
- ³⁴ X.M. Reu, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld. *J. Power Sources* 86 (2000) 111.
- ³⁵ D. Chu, R. Jiang. *Solid State Ionics* 148 (2002) 591.
- ³⁶ A.J. Appleby, F.R. Foulkes. *Fuell Cell Handbook*, Van Remhold, New York, 1989.
- ³⁷ S. Gottesfeld, T.A. Zawodzinski, in: R.C. Alkire, H. Gerisher, D.M.Kolb, C.W. Tobias (Eds.). *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, VCH, Weiheim, 1997.
- ³⁸ V. Mehta, J.S. Cooper. *J. Power Sources* 114 (2003) 32.
- ³⁹ C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich. "Electrochemistry", 1st ed. 1998, Wiley-VCH, Weinheim.
- ⁴⁰ N.M. Markovic, Jr. P.N. Ross, 'Electrocatalysis at Well-Defined Surfaces: Kinetics of Oxygen Reduction and Hydrogen Oxidation/Evolution on Pt(hkl) Electrodes', in 'Interfacial Electrochemistry', Wieckowski, A., Ed. 1999, Marcel Dekker, Inc.: New York. p. 821.
- ⁴¹ E.A. Batista, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, T. Iwasita. *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 273.
- ⁴² T. Iwasita. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.
- ⁴³ J.L. Cohen, D.J. Volpe, H.D. Abruña, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 49.
- ⁴⁴ H. Wang, T. Loeffler, H. Baltruschat, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 759.
- ⁴⁵ H. Wang, C. Wingender, H. Baltruschat, M. López, M.T. Reetz. *J. Electroanal. Chem.* 509 (2001) 163.
- ⁴⁶ H. Wang, L. Alden, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3739.
- ⁴⁷ V.S. Bagotski, Y.B. Vassiliev, O.A. Khazova. *J. Electroanal. Chem.* 81 (1977) 229.
- ⁴⁸ J.L. Davis, M.A. Barteau. *Surf. Sci.* 235 (1990) 235.
- ⁴⁹ C. Lamy, J.M. Leger, S. Srinivasan, in: J.O'M Bockris, et al. (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Kluwer Academic, New York, 2001, p. 53-118.
- ⁵⁰ M.P. Hogarth, G.A. Hards. *Platinum Metals Rev.* 40 (1996) 150.
- ⁵¹ A. Hamnett, G.L. Troughton. *Chemistry & Industry* 13 (1992) 480.
- ⁵² Parsons, T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.* 257 (1988) 9.
- ⁵³ S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.* 461 (1999) 14.
- ⁵⁴ H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross Jr., E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12020.
- ⁵⁵ E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. González, *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 137.

-
- ⁵⁶ M. M. P. Janssen, J. Moolhuysen. *Electrochim. Acta* 21 (1976) 861.
- ⁵⁷ M. Watanabe, S. Motoo. *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 275.
- ⁵⁸ A. B. Anderson, E. Grantscharova, S. Seong. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2075.
- ⁵⁹ J. Mc Breen, S. Mukerjee. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3399.
- ⁶⁰ M. Shibata, S. Motoo. *J. Electroanal. Chem.* 194 (1985) 261.
- ⁶¹ H.S. Wroblowa, Y.-C. Pan, G. Razumney. *J. Electroanal. Chem.* 69 (1976) 195.
- ⁶² E. Yeager. *J. Molec. Catal.* 38 (1986) 5.
- ⁶³ N. Rajalakshmi, H. Ryu, M.M. Shaijumon, S. Ramaprabhu. *J. Power Sources* 140 (2005) 250.
- ⁶⁴ J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña. *Catal. Today* 116 (2006) 422.
- ⁶⁵ S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriana, J. McBreen. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1409.
- ⁶⁶ Y.X. Wang, P.B. Balbuena. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1890.
- ⁶⁷ M.H. Shao, K. Sasaki, R.R. Adzic. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3526.
- ⁶⁸ A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Nørskov. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 115 (1997) 421.
- ⁶⁹ V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11970.
- ⁷⁰ K. Kinoshita. *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 845.
- ⁷¹ M. Peuckert, T. Yoneda, R.A. Dalla Betta, M. Boudart. *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 944.
- ⁷² M.L. Sattler, P.N. Ross. *Ultramicroscopy* 20 (1986) 21.
- ⁷³ M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart. *J. Electroanal. Chem.* 261 (1989) 375.
- ⁷⁴ M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6819.
- ⁷⁵ S. Mukerjee, J. McBreen. *J. Electroanal. Chem.* 448 (1998) 163.
- ⁷⁶ V.S. Murthi, R.C. Urian, S. Mukerjee. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11011.
- ⁷⁷ H. Yano, M. Kataoka, H. Yamashita, H. Uchida, M. Watanabe. *Langmuir* 23 (2007) 6438.
- ⁷⁸ U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4181.
- ⁷⁹ T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3750.
- ⁸⁰ E. Antolini, J.R.C. Salgado, L.G.R.A. Santos, G. García, E.A. Ticianelli, E. Pastor, E.R. González. *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 355.

-
- ⁸¹ A.K. Shukla, R.K. Raman, N.A. Choudhury, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, S. Emura, R. Kumashiro. *J. Electroanal. Chem* 563 (2004) 181.
- ⁸² K.C. Neyerlin, R. Srivastava, C. Yu, P. Strasser. *J. Power Sources* 186 (2009) 261.
- ⁸³ E. Antolini, R.R. Passos, E.A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 263.
- ⁸⁴ L. Xiong, T. He. *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1671.
- ⁸⁵ A. Sarkar, A.V. Murugan, A. Manthiram. *J. Materials Chem.* 19 (2009) 159.
- ⁸⁶ H. Schulenburg, M. Hilgendorff, I. Dorbandt, J. Radnik, P. Bogdanoff, S. Fiechter, M. Bron, H. Tributsch. *J. Power Sources* 155 (2006) 47.
- ⁸⁷ V.I. Zaikovskii, K.S. Nagabhushana, V.V. Kriventsov, K.N. Lozonov, Ch. Suetlana, R.I. Kvon, H. Boennemann, D.I. Kochubey, E.R. Savinova. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6881.
- ⁸⁸ M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet. *Science* 324 (2009) 71.
- ⁸⁹ H.A. Gasteiger, N.M. Markovic. *Science* 324 (2009) 48.
- ⁹⁰ C. Jeyabharathi, J. Mathiyarasu, K.L.N. Phani. *J. Appl. Electrochem* 39 (2009) 45.
- ⁹¹ A.R. Malheiro, J. Pérez, H.M. Villullas. *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B51.

2- OBJETIVOS

Esta tesis doctoral aborda la síntesis y caracterización de catalizadores para cátodos en pilas de combustible de membrana polimérica de alimentación H_2/O_2 y CH_3OH/O_2 . Los principales objetivos perseguidos han sido:

- i) Disminución del contenido de Pt de los electrodos, sin penalizaciones en su actividad en la reacción de reducción de oxígeno.
- ii) Diseño de catalizadores tolerantes al metanol que llega al cátodo por cross-over.
- iii) Elucidar el efecto de los metales M (Co, Au, Ru) y del soporte en los catalizadores estudiados en relación a los dos puntos anteriores.

Con el fin de alcanzar dichos objetivos, se siguieron diferentes pasos:

- ✓ Estudio de la influencia del método de síntesis de nanopartículas mono, bi y trimetálicas soportadas en las propiedades finales del material. Estudio del comportamiento de dichos catalizadores en la reacción de reducción de oxígeno tanto en ausencia como en presencia de metanol.
- ✓ Estudio de la influencia del soporte usando carbono Vulcan XC 72R y nanotubos de carbono de pared múltiple MWCNTs funcionalizados con diferentes tratamientos químicos en el comportamiento de los catalizadores en la reacción de reducción de oxígeno.
- ✓ Estudio de los mejores catalizadores en una celda alimentada con H_2/O_2 y con CH_3OH/O_2 .

3- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1- FUNCIONALIZACIÓN DE LOS SOPORTES	49
3.2- SÍNTESIS DE LOS ELECTROCATALIZADORES	50
3.2.1- MÉTODO DE LA MICROEMULSIÓN INVERSA	50
3.2.2- MÉTODO DE IMPREGNACIÓN	52
3.2.3- MÉTODO COLOIDAL	52
3.2.4- MÉTODO DE LOS POLIOLES	53
3.2.5- NOTACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES	54
3.3- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	55
3.3.1- ANÁLISIS ELEMENTAL	55
3.3.1.1- Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)	55
3.3.2- CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y MORFOLÓGICA	56
3.3.2.1- Adsorción física de N ₂ . Superficie específica BET	56
3.3.2.2- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	57
3.3.3- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	58
3.3.3.1- Difracción de rayos X (XRD)	58
3.3.3.2- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	60
3.3.3.3- Análisis de los gases desprendidos por espectrometría de masas (EGA-MS)	62
3.3.3.4- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	63
3.3.3.5- Análisis termogravimétrico (TGA)	65
3.3.3.6- Reducción a temperatura programada (TPR)	66
3.3.4- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	67
3.3.4.1- Generalidades	67
3.3.4.2- Técnicas voltamperométricas	67
3.3.4.2. A- Voltamperometría cíclica	68
3.3.4.2. B- Voltamperometría lineal con electrodo de disco rotatorio	70
3.3.4.3- Cronoamperometría	74
3.3.4.4- Espectrometría de masas acoplada a una celda electroquímica (DEMS)	76
3.4- EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA TIPO PEM	81
3.4.1- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	81

3.4.2- PREPARACIÓN DEL CONJUNTO MEMBRANA-ELECTRODO	84
3.4.3- METODOLOGÍA DE LOS ENSAYOS	86
3.5- BIBLIOGRAFÍA	86

3- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los métodos empleados en la síntesis de los diferentes electrocatalizadores, así como los tratamientos de funcionalización llevados a cabo sobre los materiales que han sido utilizados como soportes para las nanopartículas metálicas. Además se detallan las técnicas tanto físico-químicas como electroquímicas empleadas en la caracterización de los materiales sintetizados. Se ha prestado especial atención a la descripción tanto del equipo como del procedimiento de medida de la actividad catalítica llevada a cabo en monocelda de H_2/O_2 y/o de $MeOH/O_2$.

3.1- FUNCIONALIZACIÓN DE LOS SOPORTES

En las síntesis de los electrocatalizadores se han utilizado como soportes negro de carbón Vulcan XC 72R (Cabot) y nanotubos de carbono de pared múltiple (Sunnano ®, pureza > 90%, $\varnothing = 10\text{-}30\text{ nm}$). Los nanotubos de carbono (MWCNT) se han funcionalizado siguiendo un tratamiento de oxidación debido a que es necesario que su superficie esté funcionalizada si se desea soportar sobre ella elevadas cargas de nanopartículas metálicas¹. Mediante este tratamiento de oxidación se pretende recubrir la superficie de los nanotubos con grupos funcionales tipo hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH) o carbonilo (>C=O) (Figura 3.1). De este modo la hidrofobicidad del carbón disminuye, facilitando la difusión de los precursores metálicos hacia los poros internos del carbón durante el proceso de síntesis en disoluciones polares, aumentando así la dispersión de las nanopartículas metálicas². Además, se ha demostrado que estos grupos funcionales facilitan la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas metálicas, además de estabilizarlas debido al aumento de la interacción nanopartícula-nanotubo^{3,4,5}.

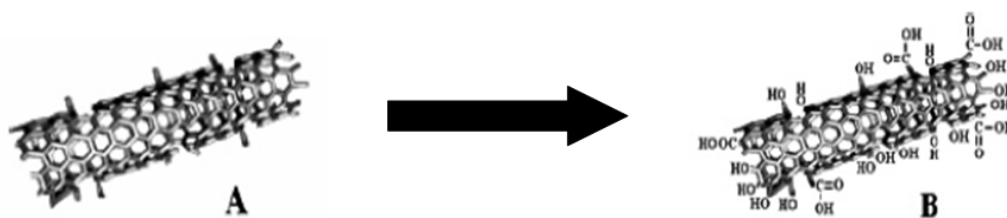


Figura 3.1- MWCNT antes (A) y después (B) del tratamiento de funcionalización⁶

Se han seguido dos métodos diferentes de funcionalización con el fin de estudiar la influencia de la fortaleza del tratamiento en las propiedades finales del material. En ambos

casos los nanotubos de pared múltiple se dispersaron y mantuvieron a reflujo en una mezcla sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$) durante varias horas a cierta temperatura. En el primer método la concentración de la mezcla sulfonítrica fue de 18.3M y 15.5M con respecto al ácido sulfúrico y ácido nítrico, respectivamente, y la temperatura se mantuvo a 110°C durante seis horas, mientras que en el segundo método la concentración fue de 5.5M y 3M, y la temperatura alcanzó los 60°C durante dos horas^{1,5}. La suspensión obtenida en ambos casos se diluyó con agua destilada y se mantuvo bajo agitación fuerte durante 12 horas, tras lo cual se filtró y lavó con abundante agua destilada (hasta pH 7). Finalmente los nanotubos funcionalizados se secaron en la estufa a 100°C durante 12 horas.

Los soportes MWCNTs obtenidos con la primera metodología se denotaron como CNT-ST y aquellos funcionalizados con el segundo método se designaron como CNT-MT, en función de la fortaleza del tratamiento de funcionalización (ST- Severe Treatment, MT- Mild Treatment).

3.2- SÍNTESIS DE LOS ELECTROCATALIZADORES

Para la realización de la presente Tesis Doctoral se ha llevado a cabo la síntesis de catalizadores tanto monometálicos, como bi y trimetálicos siguiendo diferentes metodologías. El objetivo en todos los casos fue la obtención de electrocatalizadores nanoparticulados dispersos y estabilizados sobre un soporte carbonoso. En este apartado se describen los métodos de síntesis empleados.

3.2.1- MÉTODO DE LA MICROEMULSIÓN INVERSA

Una microemulsión es una mezcla de dos fases inmiscibles (fase polar y apolar) estabilizada por la presencia de un surfactante. En una microemulsión inversa la fase mayoritaria es la orgánica. En ella, las gotas de agua forman micelas que se encuentran estabilizadas en la fase orgánica por la presencia de un surfactante. Este sistema es una dispersión isotrópica y termodinámicamente estable. Cuando se prepara un catalizador mediante la técnica de microemulsión inversa el precursor metálico es una sal soluble en agua. Una de las mayores ventajas de ésta técnica es que se puede controlar el crecimiento de las partículas controlando el tamaño de la gota de agua independientemente de la carga metálica que se quiera incorporar, además es óptima para sintetizar catalizadores bimetalicos con una distribución homogénea de las fases metálicas. Esto se consigue

variando la relación molar entre la fase acuosa y el surfactante (factor ϖ_0). Una microemulsión es un sistema dinámico, lo cual quiere decir que durante el proceso de formación de las partículas tiene lugar constantemente la colisión de agregados. De este modo, la formación de las nanopartículas se da en dos pasos. En primer lugar se produce la nucleación de las fases metálicas en el interior de las gotas de agua (de tamaño nanométrico) y a continuación tiene lugar la agregación de dichos núcleos para formar las partículas finales (Figura 3.2). La velocidad de crecimiento de las mismas está controlada por la presencia de un surfactante, el cual favorece la formación de partículas de tamaño homogéneo e impide su coalescencia⁷.

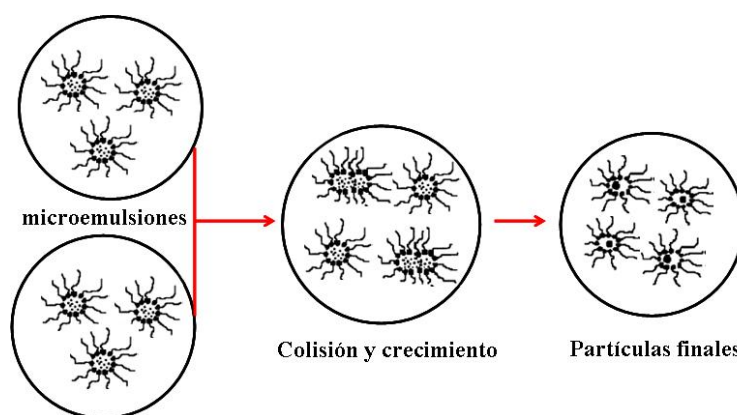


Figura 3.2- Formación de partículas mediante el método de la microemulsión inversa

Siguiendo esta metodología se preparó un electrocatalizador bimetalico PtAu soportado sobre Vulcan XC 72R. La síntesis se ha llevado a cabo añadiendo una disolución acuosa de cada uno de los precursores metálicos, H_2PtCl_6 (Alfa-Aesar) en el caso del platino y $HAuCl_4$ (Alfa-Aesar) en el caso del oro, a una mezcla de tergitol 15-S-5 (Aldrich) e isooctano (Aldrich). Las proporciones máscas agua/tergitol/isooctano son 5/20/75. A continuación las dos microemulsiones (cada una conteniendo un precursor metálico) se mezclan bajo agitación durante 30 minutos. La microemulsión que contiene los precursores metálicos se añade gota a gota sobre una dispersión que contiene el soporte carbonoso en una mezcla agua/tergitol/isooctano en proporciones 5/20/75. Simultáneamente, se adiciona gota a gota una microemulsión similar que contiene hidrazina (Aldrich) en exceso. Todo el conjunto se deja agitar durante toda la noche. Sobre la mezcla se añade tetrahidrofurano (THF) para desestabilizar la dispersión y que el sólido decante más fácilmente. El sólido recuperado se lavó varias veces con una mezcla isooctano/isopropanol, y se secó en estufa a 100°C durante 12 horas.

3.2.2- MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

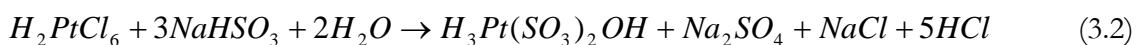
La síntesis de los catalizadores se ha llevado a cabo siguiendo el método propuesto por Goodenough y colaboradores⁸, para lo cual se preparó una disolución acuosa de los precursores metálicos, H_2PtCl_6 y $HAuCl_4$, en isopropanol. El pH de la disolución se mantiene en 5 mediante la adición de Na_2CO_3 (0.6M). A continuación, la disolución se añade gota a gota sobre una suspensión que contiene el soporte (Vulcan XC 72R) en agua, bajo agitación y a reflujo (81°C). El conjunto se mantiene en estas condiciones durante una hora. Posteriormente se adiciona formaldehído para reducir los óxidos metálicos formados y se mantienen el reflujo y la agitación durante tres horas. Finalmente el catalizador se filtra, se lava y se seca en estufa a 100°C durante 12h.

Con este método se preparó un catalizador bimetalico PtAu sobre Vulcan XC 72R.

3.2.3- MÉTODO COLOIDAL

El método coloidal seguido en la síntesis de catalizadores se basa en el propuesto por Watanabe y colaboradores⁹, en el cual se produce una co-deposición de óxidos metálicos (escala atómica) en una disolución de las sales de esos metales, seguido de una reducción con H_2 . Originariamente, este método se empleó en la síntesis de catalizadores bimetalicos PtRu, obteniendo aleaciones metálicas en las que los átomos de rutenio se introducen en la red f.c.c. del platino. El método coloidal permite además de la preparación de aleaciones binarias de un modo sencillo, obtener materiales con una elevada superficie específica ($\sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$) y pequeño tamaño de sus partículas metálicas (del orden de 3-4 nm).

Siguiendo esta metodología se sintetizó un catalizador PtAu soportado sobre Vulcan XC 72R. El procedimiento consistió en preparar una disolución acuosa de la sal precursora de platino, H_2PtCl_6 , sobre la cual se añadió una disolución de $Na_2S_2O_5$ (7mM) para reducir parcialmente y complejar el platino.



El pH de la solución se mantiene en 5 mediante la adición de Na_2CO_3 (0.6M). Este paso es fundamental en el proceso de síntesis ya que pueden darse pérdidas del complejo de platino formado debidas al desplazamiento del equilibrio hacia los reactivos por la formación de HCl (reacción 3.2). Con la adición de carbonato sódico se alcaliniza la

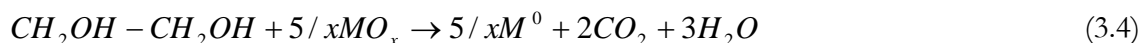
disolución y se evita este problema. A continuación se añadió H_2O_2 en exceso, el cual oxida parcialmente el complejo formado (reacción 3.3). Al igual que en el paso anterior, el pH de la solución se mantiene en 5, pero esta vez mediante la adición de NaOH.



Para formar el catalizador bimetalico, se añade una disolución acuosa de $HAuCl_4$ sobre la mezcla, llevando nuevamente el pH a 5 mediante la adición de NaOH. Durante este paso se observó un cambio en la coloración de la disolución (amarillo pálido \rightarrow negro) provocado por la reducción de la sal de oro y de platino. A continuación se añade el soporte carbonoso (Vulcan XC 72R) bajo agitación y se borbotea H_2 durante una hora para reducir completamente los metales. El sólido recuperado se lava con abundante agua destilada y se seca en estufa a $100^\circ C$.

3.2.4- MÉTODO DE LOS POLIOLES

Este método consiste en la reducción de un precursor metálico, que está disuelto en un alcohol (glicerol, etilenglicol, etc.), a temperaturas moderadas. El poliol actúa a su vez como disolvente y como agente reductor del metal, formando como productos finales de su oxidación CO_2 y H_2O ^{10,11}.



Este método permite un control adecuado tanto del tamaño como de la forma de las nanopartículas metálicas controlando la cantidad de agua añadida durante el proceso de síntesis, ya que ésta determina el tamaño del coloide que se forma¹².

Con esta metodología se prepararon catalizadores monometálicos (Pt), bimetalicos (PtCo) y trimetalicos (PtCoRu) soportados sobre Vulcan XC 72R y nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados mediante los dos tratamientos de oxidación explicados en el apartado 3.1 de la presente memoria (CNT-ST y CNT-MT).

La síntesis de los catalizadores se ha llevado a cabo diluyendo cada uno de los precursores metálicos en 7.5 ml de etilenglicol (H_2PtCl_6 en el caso del platino, $CoCl_2$ en el caso del cobalto y $RuCl_3$ para el rutenio). Las disoluciones resultantes se añaden gota a gota sobre una dispersión del soporte de carbón en etilenglicol, EG, que previamente se ha sonificado, tras lo cual el conjunto se deja agitar durante tres horas. A continuación se añade una disolución de NaOH (2.5M en EG) para ajustar el pH en torno a 11-13, y se mantiene

a 140°C durante 3 horas, momento en el cual los precursores metálicos se han reducido completamente. El proceso de reducción se ha llevado a cabo bajo un flujo de N₂ para extraer los subproductos orgánicos de la reacción (ácido glicólico, glioxales, ácido oxálico, etc.) y evitar el contacto con O₂ durante la misma. Se ha añadido un 5% en volumen de agua a la reacción. El producto final se lava varias veces con agua y se seca en estufa a 70°C durante 3 horas.

3.2.5- NOTACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES

Los catalizadores preparados se han denotado de forma:

Metales/soporte-método de síntesis-temperatura de reducción

Siendo: **metales**, Pt, Co, Au, Ru; **soporte**, C (Vulcan XC72 R), CNT-ST ó CNT-MT; **método de síntesis**, m (microemulsión), imp (impregnación), col (coloidal) y EG (polioles); **temperatura del tratamiento térmico bajo flujo de H₂/Ar (10%wt H₂)^a**: ausencia (catalizador fresco), presencia (H₂/Ar).

Así, por ejemplo, el catalizador PtCo/C-EG, está constituido por Pt y Co soportados sobre Vulcan XC 72R y se sintetizó mediante el método de los polioles. En este caso no se ha sometido a ningún tratamiento térmico. Todos los catalizadores cuyo soporte son nanotubos de carbono se han preparado mediante el método de los polioles; es por eso que no se hace referencia al método de síntesis en su notación.

Los electrocatalizadores sintetizados en el laboratorio se enumeran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1- Composición y relación atómica nominal de los catalizadores.

Catalizador	Composición nominal (%wt)	Relación atómica nominal
PtAu/C-imp	20	2:1
PtAu/C-col	20	2:1
PtAu/C-m	20	2:1
Pt/CNT-ST	40	---
Pt/CNT-MT	40	---
PtCo/CNT-ST	40	1:1
PtCo/CNT-MT	40	1:1
PtCo/C-EG	40	1:1
PtCoRu/C-EG	40	5:3:2

^a El procedimiento seguido se detalla en el apartado 3.3.3.6.

3.3- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización permite determinar las propiedades morfológicas, físicas, mecánicas y químicas que presenta un determinado material. Dentro de este apartado se describen brevemente los fundamentos y procedimientos experimentales de las diferentes técnicas empleadas para caracterizar los catalizadores preparados.

3.3.1- ANÁLISIS ELEMENTAL

3.3.1.1- Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)

Objetivo. La fluorescencia de rayos X por reflexión total es una técnica microanalítica que permite el análisis de aleaciones, catalizadores, cerámicas y nuevos materiales, siendo capaz de analizar cualitativa y cuantitativamente elementos comprendidos entre el Si ($Z=14$) y el U ($Z=92$)¹³. Esta técnica se ha aplicado a los electrocatalizadores sintetizados para averiguar la composición másica de sus elementos constituyentes (Pt, Au, Co, Ru). A partir de estos datos ha sido posible calcular las relaciones atómicas.

Fundamento. Esta técnica se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Los rayos X pueden provocar la expulsión de electrones internos en los átomos que han absorbido la radiación. Al caer electrones externos en los huecos creados se produce una radiación X de fluorescencia, de longitud de onda mayor que la incidente, que es característica de los átomos que la producen. Así mismo, la intensidad de esa emisión de fluorescencia depende directamente de la concentración del átomo en la muestra.

Esta emisión de fotones se adquiere con un detector de Si(Li) de alta resolución. El tiempo característico de este proceso es de 10^{-8} segundos. El resultado de la excitación y desexcitación de los átomos presentes en un sólido se refleja en un espectro de dispersión de energía. En dicho espectro aparecen simultáneamente todas las transiciones asociadas a los elementos químicos presentes en la muestra. Si se analiza la posición de los máximos de intensidad se identifican los elementos constitutivos del material (Análisis Cualitativo), mientras que si se deconvoluciona e integra cada uno de los perfiles elementales se obtienen las proporciones másicas de los elementos presentes (Análisis Semicuantitativo). Además, añadiendo un elemento patrón de concentración conocida se obtiene la

cuantificación absoluta de dichos elementos (Análisis Cuantitativo). La técnica de fluorescencia de rayos X posee un rango dinámico de $1:10^5$, es decir, en aquellas muestras en las que la concentración del elemento mayoritario no se encuentre en una proporción superior a 10^5 veces el elemento minoritario, será posible analizar simultáneamente a ambos elementos.

Metodología. Los análisis se realizaron con un espectrómetro Seifert EXTRA-II equipado con una fuente de rayos X con ánodos de Mo y W, detector de Si(Li) con un área activa de 80 nm^2 y una resolución de 157 eV a 5.9 KeV (MnK_α). El equipo dispone de un sistema de procesamiento electrónico para su posterior tratamiento informático. A partir del análisis de la posición de los máximos de intensidad e integración de cada uno de los perfiles elementales, se obtuvieron las proporciones másicas de cada uno de los elementos presentes en las muestras.

3.3.2- CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y MORFOLÓGICA

3.3.2.1- Adsorción física de N_2 , Superficie específica BET

Objetivo. La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros en sólidos porosos. El N_2 es uno de los gases más utilizados. En el presente trabajo de investigación, esta técnica se ha empleado para medir el área superficial específica (superficie por unidad de masa del sólido) de los soportes carbonosos empleados en la síntesis de catalizadores (Vulcan XC 72R y MWCNT tratados y sin tratar).

Fundamento. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre la cantidad de gas adsorbido en el sólido para diferentes presiones parciales de adsorbato (P/P_0 , siendo P_0 la presión de saturación del N_2 a 77K) a temperatura constante (T_{eb} 77K) se puede recoger en una isoterma de adsorción. El análisis de la morfología de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da idea de la textura porosa. La superficie específica se determina por el método conocido como BET (Brunauer-Emmett-Teller)¹⁴. Este método consiste en calcular el volumen de monocapa del adsorbato y, a partir de este valor, la superficie específica BET se puede deducir fácilmente según la ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_A \sigma \quad (3.5)$$

dónde V_m es el volumen de la monocapa, N_A es el número de Avogadro (6.022×10^{23} átomos/mol), σ es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa (0.162 nm^2 en el caso del N_2 líquido¹⁵). El valor de V_m se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET.

Metodología. Las isotermas de adsorción de N_2 se realizaron en un equipo automático Tri-Star 3000 de Micromeritics. Previamente, los soportes carbonosos se desgasificaron a 150°C durante 24 h en un sistema de vacío con una presión residual de 5×10^{-6} Torr para eliminar los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en los poros y en la superficie externa.

3.3.2.2- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Objetivo. Esta técnica permite obtener información topográfica de las superficies a nivel nanométrico, haciendo posible la determinación directa de formas, distribución de tamaños y localización de componentes específicos, como es el caso de cristales metálicos sobre sustratos amorfos o policristalinos.

Fundamento. La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones de alta energía (200-400 KV) producidos por una fuente emisora termoiónica (filamentos de W o LaB_6) o de emisión de campo (FEG), que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada (espesor $\sim 0.1\text{-}0.5 \text{ }\mu\text{m}$) situada en una columna de alto vacío. Cuando el material es alcanzado por el haz de electrones tienen lugar dos tipos de procesos: elásticos, dónde los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía, e inelásticos, dónde éstos ceden parte de su energía a los electrones internos del material. El condensado y enfoque del haz por medio de campos electromagnéticos permite focalizar los electrones dispersados para formar una imagen debido a un fenómeno de difracción equivalente al producido por los rayos X.

La imagen que se obtiene por medio de esa técnica puede estar afectada por varios factores. Por un lado está la aberración esférica, la cual es debida a que los electrones que inciden paralelamente al eje óptico, aunque a cierta distancia de éste, son llevados a un foco diferente que los electrones próximos al mismo. Por otro lado se encuentra la aberración cromática, la cual se debe a variaciones de energía del electrón y la corriente de la lente

objetivo. Otro factor a tener en cuenta es el astigmatismo producido cuando la lente objetivo no tiene la misma simetría rotacional.

Metodología. Los materiales se estudiaron con un microscopio electrónico JEOL modelo 2000FX. Este equipo alcanza un potencial de aceleración de 200 kV, tiene una resolución máxima de 0.35 nm y consta de una sonda para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX). Las muestras se prepararon mediante dispersión y homogeneización de las mismas en isopropanol.

3.3.3- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.3.3.1- Difracción de rayos X (XRD)

Objetivo. Una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta técnica se ha aplicado tanto en los catalizadores sintetizados como en los soportes carbonosos con el fin de elucidar la estructura cristalina de las muestras. Además, se han calculado los parámetros de red de los electrocatalizadores sintetizados mediante refinamiento de las posiciones angulares de los máximos de difracción para revelar la posible formación de aleaciones, empleando para ello el software CELREF (unit-cell refinement software for Windows by Laugier and Bochu, <http://www.ccp14.ac.uk/>)¹⁶. Adicionalmente se ha calculado el tamaño medio de partícula de las fases cristalinas utilizando para ello la ecuación de Debye-Scherrer.

Fundamento. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a un fenómeno de dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal tienen lugar interferencias entre los mismos, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción. La técnica de difracción de rayos X se basa en que gran parte de los sólidos están compuestos por sustancias cristalinas cuyos átomos forman redes tridimensionales periódicas que actúan como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos, con una longitud de onda del orden de la distancia entre átomos. En idénticas condiciones, de acuerdo con la ley de Bragg¹⁷, cada sustancia cristalina da lugar a un difractograma único que se considera como una “huella dactilar” del sólido ordenado. En una mezcla de componentes, cada

sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras y por lo tanto puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

Los catalizadores heterogéneos no suelen consistir en monocristales, sino que contienen fases microcristalinas, por lo que usualmente se analizan por el método convencional de polvo¹⁸. Esta técnica permite la medida del tamaño de partícula de las fases cristalinas, el cual puede calcularse mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3.6)$$

dónde K es una constante dependiente de las condiciones (0.89-1.39), λ es la longitud de onda de la radiación empleada, B representa la anchura del pico a la mitad de altura, θ es la posición angular del máximo de la línea de difracción, y d es el tamaño medio del cristal.

La interpretación de esta ecuación establece que los picos de difracción muy estrechos se corresponden con partículas grandes y cristalinas, mientras que los picos ensanchados corresponden a partículas pequeñas o amorfas. El desarrollo de la expresión anterior supone que el único factor que afecta al ensanchamiento de la línea de difracción es el tamaño de cristal. En partículas pequeñas el número de planos paralelos disponibles es insuficiente para conseguir una línea de difracción aguda, por lo que los picos se ensanchan. Sin embargo, existen más factores que contribuyen al ensanchamiento de líneas como factores instrumentales (desalineaciones del difractómetro, fuente de rayos X no monocromática, etc.) y factores causados por la no idealidad de los cristales (tensiones y deformaciones cristalinas)¹⁹. Además las líneas de difracción pueden sufrir desplazamientos a causa de la formación de disoluciones sólidas en las que el átomo original en la red cristalina se sustituye por otro de diferente tamaño. Esta situación produce cambios en los parámetros de red, en las distancias interplanares d_{hkl} y en la posición angular de los máximos de difracción (θ).

Metodología. Los análisis se han llevado a cabo con un difractómetro de polvo vertical SEIFERT modelo 300P equipado con monocromador secundario de grafito que emplea la radiación Cu-K α ($\lambda=0.15418$ nm, valor promedio entre Cu-K α_1 y Cu-K α_2). Las condiciones de trabajo de la fuente fueron de 40 KV y 40 mA. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 10 y 90°, paso de 0.02 ° y un tiempo de acumulación de dos segundos. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de difractogramas (RayfleX versión 2.25TM). La

identificación de las fases cristalinas es posible gracias a la comparación de los resultados obtenidos con las bases de datos de intensidad y posición de los picos de difracción de las fichas A.S.T.M. del Joint Comité on Powder Diffraction Spectroscopy (J.C.P.D.S.).

3.3.3.2- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Objetivo. Esta técnica se emplea para caracterizar la superficie de los diferentes electrocatalizadores sólidos. De este modo, analizando los espectros XPS obtenidos, puede conocerse la composición superficial de la muestra analizada, las relaciones atómicas superficiales, los diferentes estados de oxidación de los elementos presentes en el catalizador objeto de estudio y la proporción relativa entre las distintas especies de un mismo elemento (análisis semicuantitativo).

Fundamento. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se basa en el efecto fotoeléctrico (Figura 3.3), el cual consiste en la emisión de electrones procedentes de los niveles internos de los átomos producida como consecuencia de la irradiación de la muestra con un haz de rayos X de alta energía ($h\nu$).

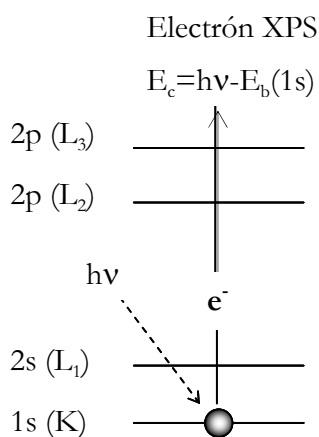


Figura 3.3- Efecto fotoeléctrico

Cuando la energía del fotón excede la energía de ligadura del electrón excitado, éste se emite con un valor de energía cinética que debe cumplir la ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$E_c = h\nu - E_b - \Phi \quad (3.7)$$

dónde E_c es la energía cinética del electrón emitido, $h\nu$ corresponde a la energía de excitación, E_b es la energía de ligadura del electrón excitado y Φ es la función de trabajo del espectrómetro.

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la energía de ligadura de los mismos. Aunque un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y de alcanzar eventualmente el detector. La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo hasta una profundidad de 2 nm desde la superficie del material.

Las energías de ligadura de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y, consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a la excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como una variación en la energía de ligadura de todos los electrones de ese átomo en particular. De esta manera, no sólo los electrones de valencia, sino también las energías de ligadura de los electrones internos experimentan un desplazamiento característico. Estos desplazamientos resultan inherentes a las especies químicas implicadas y constituyen la base de la aplicación químico-analítica de la técnica XPS. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS reflejan el aumento de las energías de ligadura a medida que el estado de oxidación aumenta. Desde el punto de vista cuantitativo, la intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional no sólo a la sección eficaz fotoelectrónica de un elemento en particular, sino también al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra.

Un problema específico del análisis de catalizadores no metálicos es el efecto de carga de la muestra como resultado de la emisión continua de electrones en muestras poco conductoras. Así, la muestra se carga positivamente y las energías de ligadura observadas se desplazan a valores más altos. Bajo la hipótesis de que el efecto de carga es homogéneo en toda la muestra, y por tanto que todos los picos XPS deben de estar desplazados un mismo valor, el problema se resuelve con el uso de un patrón interno. Es habitual tomar como tal la energía de ligadura de los electrones 1s del carbono ($E_b=284.6$ eV) procedentes de los hidrocarburos ambientales adsorbidos, aunque también se pueden elegir otras referencias.

Metodología. El equipo utilizado es un espectrómetro VG ESCALAB 200R provisto de un analizador de electrones hemiesférico, cinco detectores tipo *channeltron* y una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo Mg ($K_\alpha = 1253.6$ eV) / Al ($K_\alpha = 1486.6$ eV),

que opera a 12 kV y 10 mA. La presión de trabajo en la cámara de análisis se sitúa alrededor de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr. El registro de espectros fue realizado con una energía de paso de 50 eV, acumulando espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido. En todos los casos el pico XPS se resuelve en varias componentes. La posición del pico correspondiente al nivel 1s del carbono ha sido utilizada como referencia de los desplazamientos de los espectros por el efecto de carga. Cada componente se ajusta a la curva experimental, con una combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas en proporciones variables, mediante el programa informático de tratamiento de espectros XPSPEAK 4.0. La determinación cuantitativa de los elementos en superficie se obtiene a partir de las relaciones de intensidades, normalizadas mediante los factores de sensibilidad atómica²⁰, según la ecuación:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\left[\frac{I_1}{N_1 F_1} \right]}{\left[\frac{I_2}{N_2 F_2} \right]} \cdot f(E_1, E_2) \quad (3.8)$$

dónde I_i es el área del pico, N_i corresponde al número de acumulaciones del espectro y F_i al factor de sensibilidad. La función $f(E_1, E_2)$ corrige la eficacia del detector cuando la diferencia de energías cinéticas de los fotoelectrones de los elementos es importante. Para este trabajo de investigación se ha tomado la función $(E_1/E_2)^{1/2}$.

3.3.3.3- Análisis de los gases desprendidos por espectrometría de masas (EGA-MS)

Objetivo. La determinación de los gases desprendidos térmicamente por medio de espectrometría de masas permite conocer la naturaleza y cantidad de los compuestos volátiles presentes en los materiales analizados. La técnica EGA-MS se ha empleado para analizar cualitativa y cuantitativamente los grupos funcionales presentes en la superficie de los soportes carbonosos. Esta técnica se ha empleado como un estudio preliminar de la estructura de estos materiales, ya que una asignación más precisa se ha llevado cabo mediante espectroscopia infrarroja.

Fundamento. Esta técnica consiste en analizar los gases que se desprenden de una muestra en función de la temperatura mediante espectrometría de masas. La técnica no permite identificar compuestos en sí mismos, si no que mide la temperatura a la que una

determinada masa se desprende. Cada compuesto tiene un patrón de descomposición que puede utilizarse para relacionarlo con las masas desprendidas.

La espectrometría de masas se utiliza para la medida de la masa de los iones y su abundancia en la fase gaseosa. Para poder medir la masa es necesario generar las moléculas en la fase gaseosa (y fragmentos de moléculas y átomos), ionizarlas, separarlas según su masa y detectar el pico del ión.

Las tres partes básicas de un espectrómetro de masas son la fuente de ionización, el analizador y el transductor/detector. La ionización se produce bombardeando con electrones de baja energía (70 eV) las moléculas que se desprenden de la muestra. A continuación los iones pasan a la cámara del espectrómetro, la cual está en condiciones de ultra-alto vacío ($\leq 10^{-7}$ Torr) gracias a la acción conjunta de una bomba rotatoria y otra turbomolecular. En la mayoría de los analizadores de masas se separan iones de acuerdo con la relación masa/carga, mediante un cuadrupolo eléctrico de alta frecuencia en este caso, de modo que diferentes tipos de iones llegan al transductor a diferentes tiempos. El cuadrupolo está formado por cuatro electrodos conectados a una fuente variable de corriente continua aplicados a cada pareja, con un desfase de 180°. Esta configuración origina superficies equipotenciales hiperbólicas paralelas al eje del analizador. La pequeña corriente de iones se amplifica mediante el transductor. La señal de salida de la corriente iónica frente al tiempo es transformada en corriente iónica frente a la relación m/z .

Metodología. El procedimiento típico consistió en colocar una cantidad de muestra en un reactor en forma de “U” y someterla a un programa de temperatura controlado registrando la evolución de los gases desprendidos mediante espectrometría de masas. El equipo utilizado es un espectrómetro de masas BALZERS QMG-125 unido a una línea de vacío, lo cual permite realizar tratamientos térmicos y de atmósfera controlada. Las muestras medidas mediante EGA-MS fueron sometidas a una descomposición conectando una corriente de 25 ml/min de Ar y aumentando la temperatura desde la ambiente hasta 950°C, con una velocidad de 10 °C/min.

3.3.3.4- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Objetivo. Esta técnica se ha utilizado para caracterizar los soportes carbonosos empleados en la síntesis de los catalizadores. La espectroscopia infrarroja permite obtener información sobre los grupos oxigenados anclados sobre la superficie de los diferentes tipos de carbones. Las especies químicas se identificaron mediante la determinación de la

posición (número de onda) donde los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción. Dicha asignación tiene un mayor grado de precisión que el obtenido mediante la técnica EGA-MS.

Fundamento. La espectroscopia infrarroja se utiliza para analizar las características vibracionales de las moléculas, estructuras cristalinas y cristales, utilizando para ello diferentes tipos de muestras y de instrumentaciones. La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con número de ondas comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} . La espectroscopia de infrarrojo medio estudia la interacción de la materia con la región del espectro electromagnético comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} . Es en esta región del espectro donde se producen las transiciones energéticas debidas a las vibraciones de los enlaces que constituyen las moléculas. El espectro infrarrojo de una molécula se origina por la absorción de fotones en la región del infrarrojo, que se corresponde con las transiciones entre niveles vibracionales de una molécula en estado electrónico fundamental. El conjunto de frecuencias a las que se producen estos procesos es propio de cada molécula ya que es muy sensible a diferencias en la estructura. Cada banda de absorción del espectro corresponde con un tipo de enlace o con una vibración de un enlace o de un conjunto de enlaces. De este modo, mediante comparación de las energías de las bandas de absorción obtenidas para una determinada muestra, es posible la identificación de las especies químicas que contiene. Así mismo, se pueden utilizar las magnitudes de las bandas individuales para determinar las concentraciones.

Metodología. Para la adquisición de espectros se utilizó un espectrómetro NICOLET de transformada de Fourier modelo 5ZDX, que trabaja en el rango espectral comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} . Este equipo está dotado con un detector tipo MTC (Mercurio-Teluro-Cadmio) de recuperación rápida de respuesta refrigerado en N_2 líquido. Las medidas se realizaron con una resolución de 4 cm^{-1} y un mínimo de 512 acumulaciones por espectro. Las muestras de carbón se diluyeron un 0.05% en KBr, tras lo cual se molieron en un mortero de ágata para homogeneizar la mezcla. A continuación se preparó una pastilla por compresión a 10 Tm en una prensa hidráulica durante 10 minutos, que posteriormente fue secada a 110°C en estufa. A continuación se registraron los espectros de infrarrojo.

3.3.3.5- Análisis termogravimétrico (TGA)

Objetivo. Esta técnica se ha empleado para evaluar los procesos de descomposición de los grupos funcionales superficiales inducidos térmicamente en los soportes carbonosos.

Fundamento. El análisis térmico gravimétrico es una de las técnicas de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura en una determinada atmósfera, y con una rampa de temperatura controlada. El termograma obtenido suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la estabilidad térmica y la composición de los intermedios que puedan formarse durante el análisis, y la composición del residuo que queda al final del mismo.

La instrumentación utilizada en termogravimetría se denomina termobalanza. Consiste básicamente en cinco elementos: balanza de precisión, horno calefactor controlado por un programador, sensor de temperatura (termopar), sistema de admisión de gases y sistema de adquisición de datos. Las condiciones requeridas para la balanza son las análogas a cualquier balanza analítica: exactitud, sensibilidad y reproducibilidad. Los dos diseños de balanza más comunes son los de punto nulo (null point) y los de desviación (deflection). El horno tiene que acomodar el portamuestras y asegurar velocidades de calentamiento lineal en un amplio intervalo de temperaturas. Para la medida de la temperatura se utiliza un termopar de cromel-alumel (tipo K), que está protegido con revestimiento.

Metodología. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un equipo comercial Mettler Toledo, TGA/SDTA 851°, que cuenta con una balanza que consigue detectar cambios de peso con una resolución hasta de 1 µg. Dispone de un microhorno cilíndrico que permite alcanzar temperaturas de hasta 1100 °C en 5 minutos, con una precisión a máxima temperatura de ± 0.25 °C. Los análisis se realizaron con una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 900°C. Se empleó atmósfera inerte de nitrógeno.

3.3.3.6- Reducción a temperatura programada (TPR)

Objetivo. La reducción a temperatura programada se ha utilizado para identificar las fases reducibles del catalizador. A partir del perfil de TPR obtenido, se puede calcular de forma semicuantitativa la cantidad de óxidos metálicos presentes en la muestra.

Fundamento. Esta técnica se basa en la detección de los gases desprendidos en una muestra después de someterla a un proceso térmico de reducción. El reductor más utilizado es el H_2 diluido en gas inerte (Ar, He). Un perfil de TPR muestra el consumo de H_2 en función de la temperatura. Los perfiles TPR son sensibles a las distintas variables de operación, entre las que se encuentran la velocidad de calentamiento, la cantidad y el tamaño de la muestra, la temperatura inicial, la concentración de gas reductor o la velocidad de flujo²¹. Por ello es importante encontrar las condiciones óptimas experimentales para poder comparar el grado de reducción de los óxidos metálicos en diferentes muestras^{22,23}.

Metodología. Las medidas de reducción a temperatura programada se realizaron en un equipo Micromeritics TPR/TPD 2900 dotado con un detector de conductividad térmica (TCD). Se utilizó una mezcla reductora del 10% en volumen de hidrógeno en argón con un caudal de 50 ml/min. La corriente de gas se divide en dos al entrar en el equipo, una se dirige directamente al detector (referencia), y otra pasa por la muestra. La muestra se coloca en un reactor tubular de cuarzo en forma de “U”, en el interior de un horno. La temperatura es controlada con un programador lineal que emplea un termopar tipo K situado en la pared. La temperatura de la muestra se mide con un termopar situado en el interior del reactor. El detector compara la diferencia de conductividades térmicas entre la corriente de análisis y la de referencia relacionando esta medida con el consumo de hidrógeno. La adquisición de datos se realiza con un ordenador acoplado al equipo que permite el seguimiento en tiempo real y su posterior procesamiento. Las muestras fueron sometidas a un pretratamiento en He durante 30 minutos a 200°C, y posteriormente se llevo a cabo la reducción de los catalizadores bajo un flujo Ar/ H_2 (10% wt H_2) desde temperatura ambiente hasta 300 y/o 875°C. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. Para poder comparar los diferentes catalizadores, se normalizó el consumo de hidrógeno con la cantidad de muestra empleada en los análisis.

3.3.4- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Las reacciones electroquímicas son las responsables de las transformaciones químicas que sufren las sustancias cuando se les somete a un proceso de paso de corriente eléctrica a su través. Uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral es el estudio del comportamiento de los electrocatalizadores sintetizados en la reacción de reducción de oxígeno, tanto en ausencia de metanol (Reacción de Reducción de Oxígeno-ORR) como en presencia del mismo (ORR + Reacción de Oxidación de Metanol-MOR). Con este fin se hace necesario llevar a cabo una exhaustiva caracterización electroquímica de los materiales preparados.

3.3.4.1- Generalidades

Las medidas electroquímicas se han llevado a cabo con un potenciostato/galvanostato automático modelo EG&G 273A acoplado a una celda electroquímica convencional de cinco bocas. Los electrodos que se han empleado han sido:

- ✓ Electrodo de referencia (RE): Ag/AgCl (KCl sat.) ó Hg/HgSO₄.
- ✓ Contraelectrodo (CE): Placa de Au o hilo de Pt.
- ✓ Electrodo de trabajo (WE): Se ha utilizado un electrodo de carbón glassy, cuya velocidad de rotación se ha controlado por medio de una unidad Metrohm 628-10, de 0.071 cm² de área. En los experimentos de DEMS, se ha empleado un electrodo de carbón glassy con una superficie geométrica de 0.28 cm². El catalizador objeto de estudio se ha depositado sobre el WE en forma de tinta. Dichas tintas se prepararon dispersando en un baño de ultrasonidos una mezcla que contiene 5 mg de electrocatalizador, 0.7 ml de agua y 30 µl de Nafion® (5% wt Aldrich). La cantidad de tinta añadida sobre el WE fue de 5 µl, excepto para los catalizadores bimetalicos PtAu que fue de 30 µl (10 µl → 10 µl → 10 µl).

Todos los potenciales que aparecen en esta memoria están referidos al electrodo reversible de hidrógeno (RHE).

3.3.4.2- Técnicas voltamperométricas

Las técnicas voltamperométricas se basan en la variación de manera continua del potencial que se aplica a través de una interfase electrodo-disolución y la medida de la intensidad de corriente resultante. Dentro de este grupo de técnicas se puede distinguir entre aquellas que se llevan a cabo en régimen de difusión pura y estacionaria

(voltamperometría de barrido lineal y cíclica) y las que se realizan con convección forzada (electrodos de disco rotatorio y de disco anillo). Dentro de este apartado se describen brevemente las técnicas voltamperométricas que se han utilizado en la realización de esta Tesis Doctoral.

3.3.4.2. A- Voltamperometría cíclica

Fundamento. La voltamperometría cíclica (VC) es probablemente la técnica más versátil para el estudio del mecanismo de reacciones electrónicas, y suele ser el primer experimento que se lleva a cabo en un estudio electroquímico. En esta técnica el potencial aplicado varía con el tiempo desde un valor inicial E_i hasta alcanzar un valor E_λ (potencial de inversión), en el cual se invierte la dirección del barrido hasta llegar a un potencial final E_f . Es posible utilizar una velocidad de barrido (Vs^{-1}) diferente en el ciclo de ida y en el de vuelta, aunque no suele hacerse habitualmente. En la Figura 3.4 se representa la señal de excitación potencial-tiempo empleada en esta técnica.

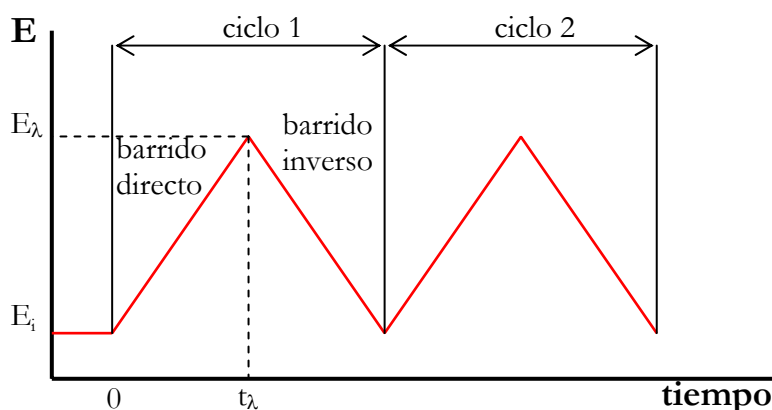


Figura 3.4- Señal E-t

La respuesta voltamperométrica será un diagrama i - E , en el cual la corriente será positiva para el barrido anódico (oxidación) y negativa para el barrido catódico (reducción). Los parámetros de interés en la VC son las magnitudes de las corrientes de pico (intensidad de pico anódico i_{pa} y catódico i_{pc}) y su relación (i_{pa}/i_{pc}), y la separación entre los potenciales de pico ($E_{pa}-E_{pc}$).

Aplicaciones. Debido a su gran potencial y relativa sencillez instrumental, la voltamperometría cíclica se ha convertido en una de las técnicas electroquímicas más populares, al menos para un estudio electroquímico inicial. En especial, la extremada

sensibilidad de la respuesta voltamperométrica a la estructura superficial de un electrodo monocristalino ha llevado a llamar al voltamperograma cíclico huella digital de la superficie electródica. Esto permite observar procesos de adsorción (adsorción de hidrógeno y/o aniones), pues las energías de adsorción e interacciones laterales (en definitiva, la isoterma de adsorción) son dependientes de la ordenación de los átomos en la superficie del electrodo. Incluso en ausencia de procesos de adsorción, la respuesta voltamperométrica es sensible a la estructura superficial del electrodo, pues la capacidad diferencial y potencial de carga cero son también función de la orientación cristalográfica. Además, el voltamperograma cíclico es sensible a la composición de la disolución electrolítica, permitiendo detectar fácilmente la presencia de contaminantes. La adsorción de contaminantes electroinactivos provoca una disminución del área activa del electrodo, lo cual se manifiesta en una disminución progresiva de la corriente. Debido a esto, el registro del VC resulta un primer paso imprescindible para comprobar el orden de la superficie y la limpieza.

Metodología. En este trabajo de investigación se ha utilizado como un primer análisis de la actividad de los electrocatalizadores sintetizados. Además se ha podido determinar el área activa de cada catalizador. También ha servido para poder comparar los soportes carbonosos entre sí. En concreto, se han hecho los siguientes experimentos:

I. Voltamperometría cíclica a velocidades de barrido de 100, 50 y 10 mVs⁻¹. Los potenciales inicial y final se han elegido en función del material que se va a estudiar. Los experimentos llevados a cabo a 50 y/o 100 mVs⁻¹ han servido para activar la superficie del electrocatalizador y se han hecho en todos los casos al inicio de la caracterización electroquímica. Éstos se han repetido hasta obtener un perfil de VC reproducible (~15 ciclos). Previamente al inicio de los experimentos, la disolución electrolítica se ha borboteado durante 15 minutos con gas inerte (N₂ o Ar) para desoxigenarla. Las VC se han llevado a cabo bajo atmósfera inerte. El voltamperograma cíclico a 10 mVs⁻¹ ha servido para comparar el comportamiento de diferentes catalizadores entre sí. Además, en algunos casos, para estudiar la actividad del catalizador en presencia de metanol (oxidación), la VC a 10 mVs⁻¹ se ha llevado a cabo en presencia de este alcohol.

II. Determinación del área activa mediante Stripping de CO. La adsorción y posterior oxidación mediante VC del monóxido de carbono es un proceso interesante tanto en su aspecto teórico, por tratarse de una reacción con una molécula sencilla, como

práctico, al ser el intermedio reactivo con mayor capacidad inhibidora producido durante la electrooxidación de metanol²⁴. Este procedimiento permite, entre otras cosas, evaluar la tolerancia al CO de los electrocatalizadores.

En estos experimentos, tras activar el electrodo con una serie de VCs a 50 mVs⁻¹, se ha sometido al mismo a una cronoamperometría a 20 mV²⁵ en presencia de CO durante 15 minutos con el fin de que se forme sobre su superficie una monocapa adsorbida de CO. Posteriormente se ha borboteado gas inerte para eliminar el monóxido de carbono de la disolución electrolítica, y a continuación se han llevado a cabo tres voltamperometrías cíclicas a 10 mVs⁻¹. La primera de ellas electrooxida el CO adsorbido (Stripping). La cantidad de CO adsorbido se evaluó mediante integración del pico de stripping, corregido para la doble capa eléctrica. El área superficial electroquímicamente activa (EAA) se calculó asumiendo una monocapa de CO adsorbido de forma lineal y teniendo en cuenta que la carga necesaria para su oxidación es de 420 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^{26,27,28}.

3.3.4.2. B- Voltamperometría lineal con electrodo de disco rotatorio

Fundamento. En la voltamperometría lineal (VL), el potencial aplicado varía linealmente desde un valor inicial E_i hasta un potencial final E_f a una velocidad de barrido constante (Figura 3.5).

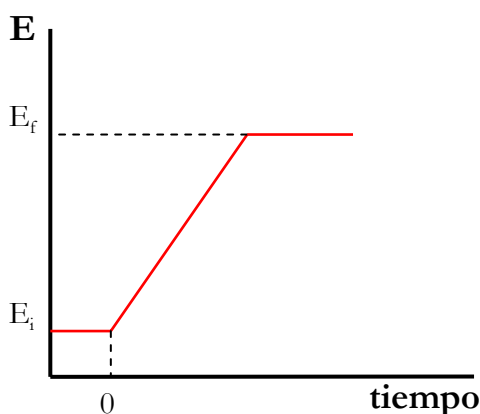


Figura 3.5- Señal E-t

Existen varias técnicas en las que el electrodo se mueve con respecto a la disolución electrolítica. Las técnicas que implican un transporte de masa convectivo tanto de los reactivos como de los productos de la reacción electroquímica se denominan hidrodinámicas, y así, la voltamperometría en estas condiciones se conoce como voltamperometría hidrodinámica o con convección forzada. Las ventajas que presentan

este tipo de técnicas son la rapidez con la que se alcanza el estado estacionario, lo cual permite llevar a cabo medidas con bastante precisión, y la mayor sensibilidad que se alcanza debido al aumento de la transferencia de masa. En estas técnicas el tiempo entra a formar parte del experimento como la velocidad de rotación del electrodo.

Una de los pocos sistemas electródicos convectivos para los que las ecuaciones hidrodinámicas y la ecuación de difusión-convección han sido resueltas rigurosamente para el estado estacionario es el electrodo de disco rotatorio (Figura 3.6). Este dispositivo consiste en un disco de un material electródico embebido en una varilla de un material aislante, la cual está unida directamente a un motor por un eje. La varilla es rotada a una cierta frecuencia N (rev/s). El parámetro de interés es la velocidad angular ω (s^{-1}), donde $\omega = 2\pi N$. La rotación arrastra la disolución horizontalmente hacia fuera del disco en dirección radial, produciéndose en consecuencia un flujo axial ascendente para reponer la disolución en la superficie, tal y como muestran las flechas rojas de la Figura 3.6.

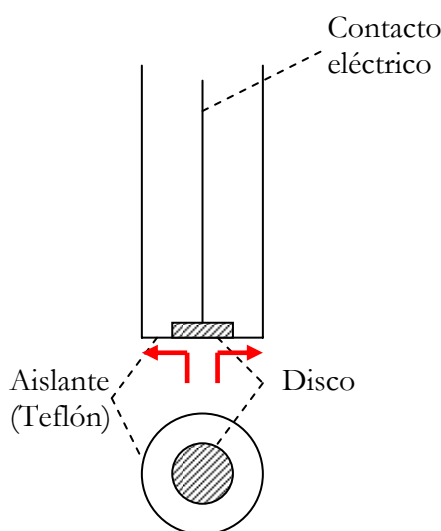


Figura 3.6- Electrodo de disco rotatorio

Los voltamperogramas que se obtienen mediante VL a diferentes velocidades de rotación son curvas i - E sigmoidales en las que se alcanza una meseta de corriente límite. La ecuación para dicha corriente límite o de difusión se conoce como ecuación de Levich:

$$i_d = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C^*\omega^{1/2} \quad (3.9)$$

dónde i_d es la corriente límite de difusión, n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, A es el área geométrica del electrodo, D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, ν es la viscosidad cinemática, C^* es la concentración de especie electroactiva en el bulk y ω es la velocidad de rotación.

Teniendo en cuenta la ecuación de Levich, una representación de la corriente límite frente a $\omega^{1/2}$ que sea lineal y que pase por el origen es un excelente test de que dicha corriente está controlada por difusión. Para un sistema con comportamiento reversible la corriente para cualquier valor del potencial debe variar igualmente con $\omega^{1/2}$. Una desviación de una línea recta sugiere que hay alguna etapa cinética implicada en la reacción de transferencia electrónica. Para un sistema con comportamiento irreversible, la representación $1/i$ frente a $\omega^{-1/2}$ debe de ser lineal, y puede extrapolarse hasta $\omega^{-1/2}=0$ para obtener $1/i_k$, donde i_k representa la corriente en ausencia de cualquier efecto de transferencia de masa (contribución cinética a la corriente global). La determinación de i_k para diferentes valores de E permite la determinación de parámetros cinéticos.

Aplicaciones. La voltamperometría lineal con electrodo de disco rotatorio es una de las técnicas más empleadas para el estudio de los fundamentos de las reacciones electrónicas. En la presente Tesis Doctoral se ha empleado para estudiar la reacción de reducción de oxígeno (ORR) sobre los diferentes electrocatalizadores sintetizados. Típicamente, el voltamperograma obtenido para la ORR sobre catalizadores base Pt en medio ácido tiene la siguiente forma:

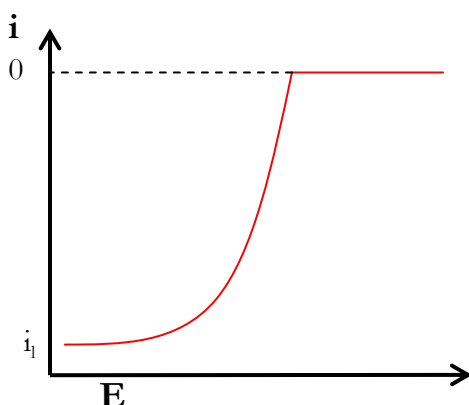


Figura 3.7- Voltamperograma típico de la ORR

Este tipo de curvas presentan normalmente tres regiones bien definidas²⁹: La zona de control cinético, la cual está relacionada con el inicio de la reacción, la zona de control mixto y la zona de control difusional. En esta última región la intensidad de corriente aumenta con la velocidad de rotación del electrodo de trabajo, y se observa como la curva tiene forma de meseta.

De acuerdo con la ecuación de Levich-Koutecky, la corriente total i observada durante la reacción de reducción de oxígeno está formada por una parte difusional y una parte cinética, y puede expresarse como:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (3.10)$$

dónde i_d es la corriente límite de difusión debida al transporte de masa, e i_k es la corriente cinética fijada por la transferencia de carga. En esta ecuación no se ha tenido en cuenta el término correspondiente a la corriente límite de difusión debido a la presencia de Nafion[®] ya que la resistencia de la película de Nafion[®] que recubre las partículas catalíticas es lo suficientemente pequeña (usualmente $0.01 \text{ cm}^2 \text{mA}^{-1}$)³⁰. Para los estudios llevados a cabo en el electrodo de disco rotatorio, la corriente de difusión es función de la velocidad de rotación y, tal y como se comentó en los párrafos anteriores, obedece a la ecuación de Levich (3.9).

Las ecuaciones 3.9 y 3.10 establecen una relación lineal entre $1/i$ y $\omega^{-1/2}$, cuya ordenada en el origen será la inversa de la corriente cinética i_k y con una pendiente proporcional al número de electrones. Esta representación da lugar a líneas paralelas entre sí de la forma indicada en la Figura 3.8.A:

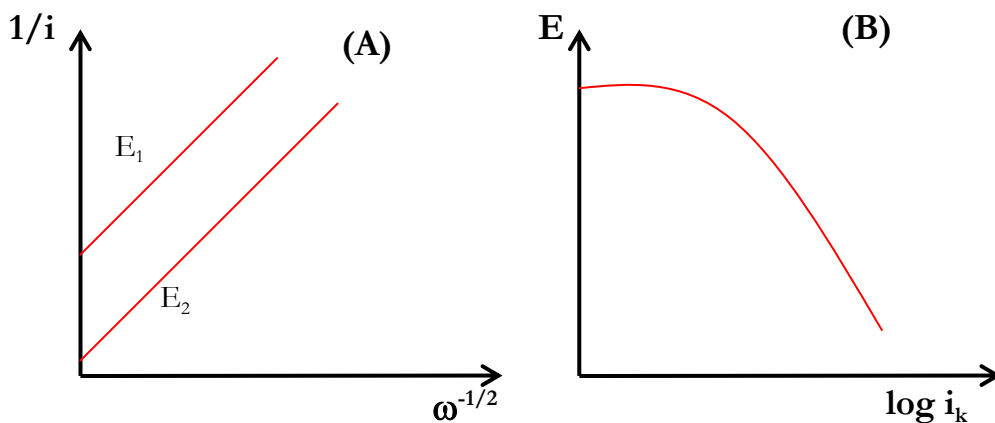


Figura 3.8- Representación de (A) Levich-Koutecky y (B) Tafel

Gracias a esto podemos obtener el número de electrones transferidos por cada molécula de O_2 durante la ORR a presión atmosférica y temperatura de 298 K asumiendo la concentración de O_2 disuelto en la disolución (C^*) como $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, el coeficiente de difusión del O_2 (D) como $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y la viscosidad cinemática como $1.009 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [31]. Los valores de corriente cinética i_k se utilizan para representar la curva de Tafel (Figura

3.8.B). A cualquier potencial, las densidades de corriente se corrigieron para el transporte de masa utilizando la ecuación 3.11 ³²:

$$i_k = \frac{i_m i_d}{i_m - i_d} \quad (3.11)$$

dónde i_m es la densidad de corriente medida en el experimento. De esta manera pueden obtenerse las pendientes de Tafel a alto y bajo soprepotencial ajustando a dos líneas recta, y los valores de la densidad de corriente de intercambio i_0 extrapolando dichas líneas hasta el potencial de equilibrio para la reducción de O_2 (1.23 V *vs* RHE).

Metodología. Previo al estudio de la reacción de reducción de O_2 sobre cada uno de los catalizadores sintetizados, el electrodo se activó mediante VC cómo se ha explicado en el apartado 3.3.4.1.A. A continuación se saturó la disolución electrolítica con O_2 (borboteo durante 30 minutos). Se han llevado a cabo una serie de voltamperometrías de barrido lineal a una velocidad de 1 mVs⁻¹ desde un potencial de 1.15V hasta 0V manteniendo la saturación de O_2 . La velocidad de rotación del electrodo se varió desde 500 hasta 2500 rpm (500, 1000, 1500, 2000 y 2500 rpm). Gracias a las curvas i-E obtenidas a diferentes ω , se pudieron calcular los parámetros cinéticos explicados en los párrafos anteriores. Además, la VL a 2500 rpm sirvió para comparar el comportamiento de los catalizadores entre sí.

En algunos casos se obtuvo la curva i-E a 2500 rpm en presencia de metanol para poder determinar la competencia entre la reacción de reducción de oxígeno y oxidación de metanol (MOR).

3.3.4.3- Cronoamperometría

Fundamento. Es una técnica basada en una función de excitación consistente en uno o varios saltos de potencial aplicados a un electrodo sumergido en una disolución electrolítica (Figura 3.9). Como su nombre indica, la corriente que fluye por el electrodo, monitorizada en función del tiempo, es la respuesta que se registra en esta técnica, tras llevar a cabo el salto de potencial. El experimento básico consiste en un salto de potencial desde un valor inicial E_i en el que no hay reacción hasta un E_s .

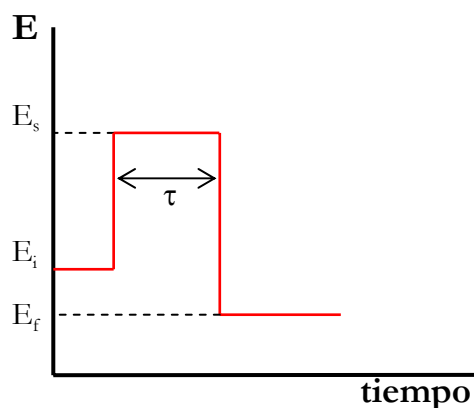


Figura 3.9- Señal E-t

Suponiendo una reacción de oxidación, $\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$, en primer lugar se produce la aparición de una elevada corriente instantánea como resultado de la oxidación de la especie reducida. La corriente que pasa a continuación es debida a que dicha oxidación ha creado un gradiente de concentración que produce un flujo neto de Red a la superficie del electrodo. Debido a que la especie Red no puede existir en el electrodo al potencial E_s , ésta debe eliminarse por oxidación. El flujo de Red, y por tanto también la corriente, es proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo. El flujo continuado de Red da lugar a que la zona de agotamiento de dicha especie se haga mayor, con lo cual la pendiente del perfil de concentración en la superficie disminuye con el tiempo, al igual que ocurre con la corriente (Figura 3.10). La corriente decae desde un valor teórico de ∞ a $t = 0$ y tiende a cero a medida que aumenta el tiempo.

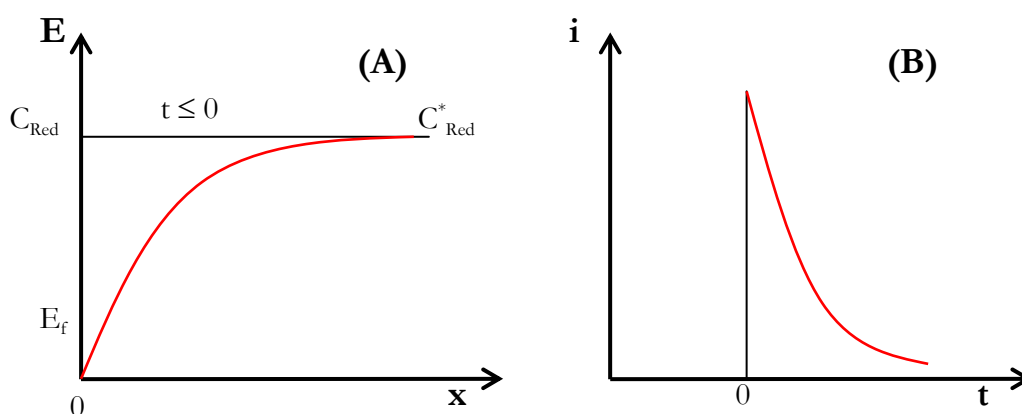


Figura 3.10- (A) Perfil de concentración y (B) Respuesta i-t

Para un electrodo plano, la dependencia i - t viene definida por la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_{\text{Red}}^{1/2} C_{\text{Red}}^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3.12)$$

Es decir, la corriente es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

Aplicaciones. La cronoamperometría (CA) es una técnica muy utilizada para la determinación de parámetros como los coeficientes de difusión de especies electroactivas³³ o la medida del área electrónica conociendo el coeficiente de difusión de una especie presente en el electrolito. También se emplea para el estudio cuantitativo de las reacciones químicas acopladas al proceso de transferencia electrónico.

Metodología. La CA ha sido utilizada para evaluar la actividad de algunos electrocatalizadores en la reacción de oxidación de metanol. Los experimentos se han llevado a cabo, previa activación del electrodo de trabajo mediante VC, aplicando un salto de potencial desde 0.05V hasta distintos potenciales finales durante diez minutos. Las medidas se han realizado en atmósfera inerte y, en algunos casos, en presencia de O₂ para evaluar la competencia entre la ORR y la MOR.

3.3.4.4- Espectrometría de masas acoplada a una celda electroquímica (DEMS)

Fundamento. La técnica DEMS (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) es una combinación de técnicas electroquímicas clásicas (VC, CA) con la espectrometría de masas. Proporciona información cuantitativa sobre intermedios y productos finales obtenidos en un proceso electroquímico a tiempo real en función del potencial de trabajo. Esta técnica es muy sensible a las condiciones experimentales como son la naturaleza del electrolito y su concentración, la velocidad de barrido, etc.

Tabla 3.2- Datos experimentales obtenidos por Cohen y colaboradores.³⁴

	[MeOH] (mM)	Electrolito	%Formaldehído	%Ac. Fórmico	%CO ₂
A	10	0.5M H ₂ SO ₄	50	34	16
B	1	0.5M H ₂ SO ₄	56	10	34
C	15	0.1M HClO ₄	5-8	---	---

La Tabla 3.2 es un buen ejemplo de la influencia de las condiciones experimentales en la distribución de productos obtenida para la reacción de oxidación de metanol sobre un electrodo de Pt policristalino, cuando sobre éste se aplica un potencial de 0.65V *vs* RHE.

El dispositivo de medida consta de dos bombas, un espectrómetro de masas modelo Leybold Inficon Transpector H-100M, un potencióstato modelo EG&G 173, una celda electroquímica y un sistema de adquisición de datos. La cámara principal y la cámara de análisis del espectrómetro están sometidas a la acción conjunta de una bomba turbomolecular y una rotatoria para evitar contaminación por vapor. El cuadrupolo está conectado a la cámara de análisis y está equipado con un multiplicador/detector tipo copa de Faraday (sensibilidad de $100 \text{ A} \cdot \text{Torr}^{-1}$). La constante de tiempo del espectrómetro de masas es del orden de milisegundos. El dispositivo experimental es apropiado para la adquisición simultánea de voltamperogramas o cronoamperometrías de las diferentes masas seleccionadas según la relación m/z (MSCVs y MSCAs) y de VCs o CAs convencionales.

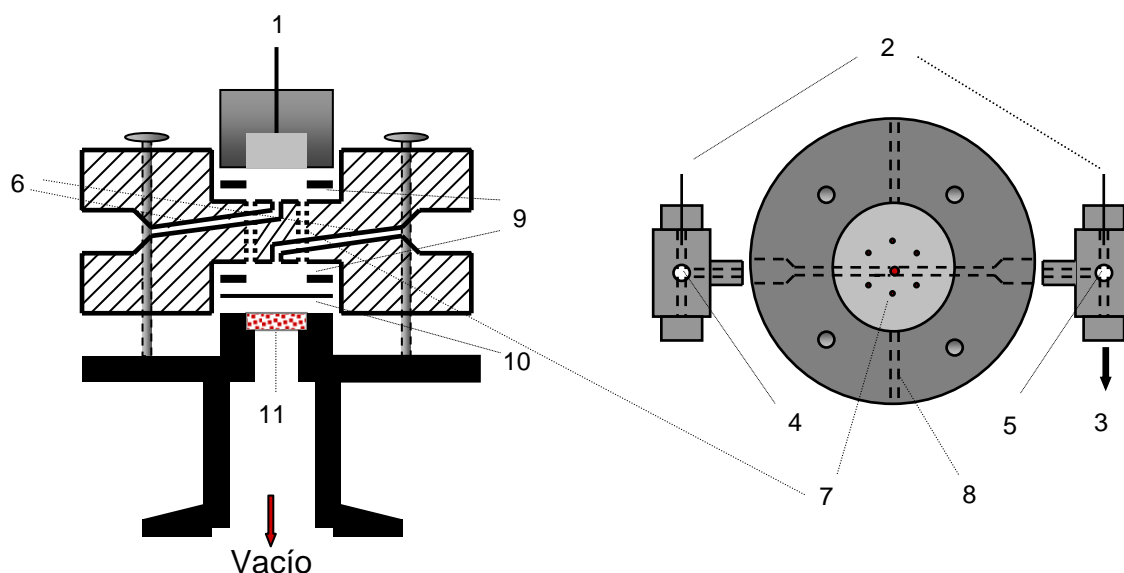


Figura 3.11- Dispositivo experimental. (1) electrodo de trabajo; (2) contraelectrodos; (3) conexión con el electrodo de referencia; (4) entrada de electrolito; (5) salida de electrolito; (6) capilares de entrada-salida de electrolito; (7) capilares de conexión; (8) capilares para borbotear Ar; (9) juntas de Teflón; (10) membrana porosa de Teflón; (11) frita de acero.

En la Figura 3.11 se muestra un esquema del dispositivo experimental. La celda DEMS tiene dos compartimentos: uno superior donde tienen lugar las reacciones electroquímicas, y uno inferior para detección espectrométrica. Ambos están conectados a través de seis capilares. En el compartimento superior, el electrodo de trabajo tiene prensada una junta de Teflón de $100 \mu\text{m}$ de espesor con un diámetro interno de 6 mm , lo cual deja expuesta un área de 0.28 cm^2 . Esto hace que el volumen de electrolito en la celda sea de $3 \mu\text{l}$. La función de la junta de Teflón es evitar pérdidas de catalizador por rozamiento. En el compartimento inferior, una membrana porosa de Teflón (Gore-Tex, 75

μm de espesor, 50% de porosidad, $0.02 \mu\text{m}$ de diámetro de poro) sobre una frita de acero inoxidable actúa como interfase entre el electrolito y el vacío. El flujo de electrolito viene dado por la presión hidrostática en la botella desde donde se suministra (flujo $\sim 10 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$), asegurando un rápido transporte de las especies formadas desde el electrodo hasta la cámara del espectrómetro de masas. Los productos volátiles fueron evaporados en el sistema de vacío del DEMS (constante de tiempo $\sim 1\text{-}2 \text{ s}$) a través de la membrana porosa.

Se han utilizado dos hilos de Pt en la entrada y salida de electrolito de la celda DEMS conectados a través de una resistencia externa ($1 \text{ M}\Omega$) como contraelectrodos. Como electrodo de referencia se usó el electrodo reversible de hidrógeno (RHE) unido a un capilar de Teflón a la salida de la celda DEMS. En la Figura 3.12 se observan dos detalles del dispositivo real de la celda DEMS.

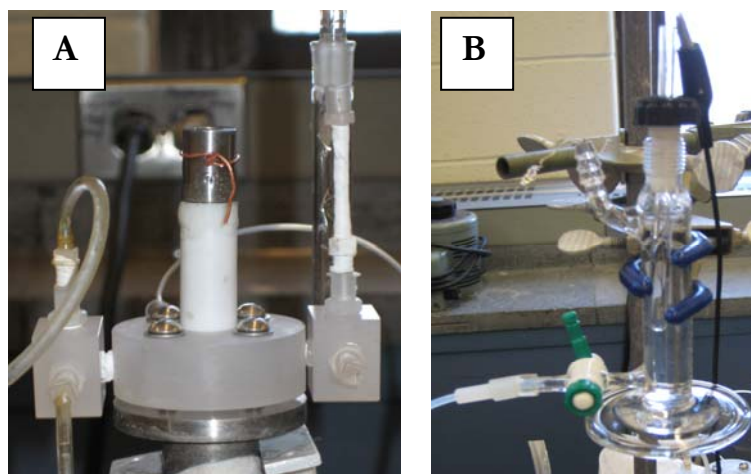


Figura 3.12- (A) Detalle de la celda DEMS (B) Electrodo de referencia (RHE)

Aplicaciones. En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado la técnica DEMS para estudiar la reacción de oxidación de metanol. El producto final de oxidación es el CO_2 , mientras que los subproductos principales que se forman son el formaldehído y el ácido fórmico.



La formación de estos intermedios de reacción provoca su adsorción irreversible sobre la superficie del electrocatalizador. Este envenenamiento hace que su eficiencia disminuya.

Para poder detectar cuantitativamente el CO_2 ($m/z = 44$) formado durante la electrooxidación de metanol es necesario calibrar el equipo. En este caso la calibración se ha realizado por medio de un experimento de oxidación de ácido fórmico³⁵ (reacción 3.16) sobre cada uno de los catalizadores.

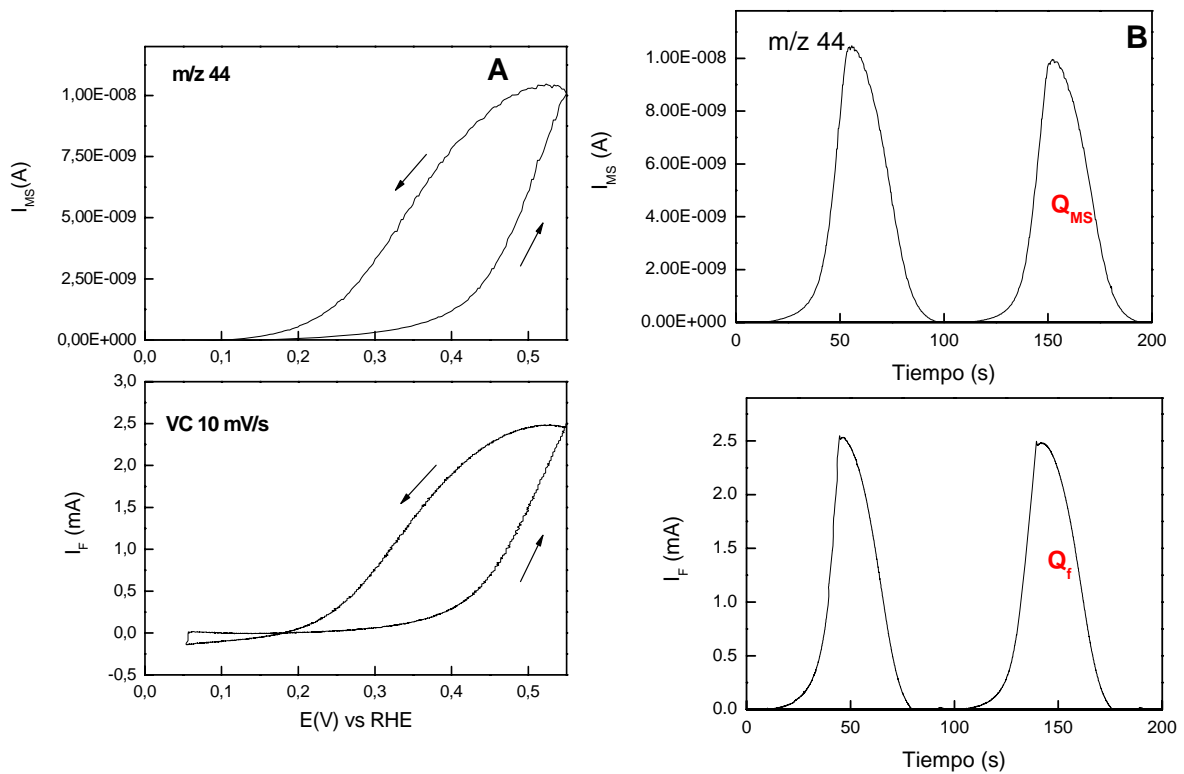


Figura 3.13- Ejemplo de oxidación de ácido fórmico sobre un catalizador de Pt/C (A) VC y MSCV correspondiente a m/z 44 (B) Representación de la carga faradaica y de m/z 44

La constante de calibración $K^*(44)$ se obtiene mediante la ecuación 3.17:

$$K^*(44) = \frac{2 \cdot Q_{MS}(44)}{Q_F} \quad (3.17)$$

dónde $Q_{MS}(44)$ es la carga iónica del CO_2 , 2 es el número de electrones implicados en el proceso de oxidación de ácido fórmico y Q_F es la carga faradaica correspondiente a la oxidación del ácido fórmico (Figura 3.13). El valor de la constante de calibración en todos los casos fue cercano a $1.2 \cdot 10^{-5}$.

Una vez calculada la constante de calibración, las eficiencias medias de formación de CO_2 en la MOR se obtuvieron integrando la carga faradaica (VC) y la carga iónica de la

$m/z = 44$ (MSCV). La parte de carga que corresponde a la formación de CO_2 se calcula mediante la ecuación 3.18:

$$Q_F^* = \frac{6 \cdot Q_{MS}(44)}{K^*(44)} \quad (3.18)$$

dónde Q_F^* es la carga faradaica correspondiente a la oxidación de metanol y 6 es el número de electrones implicados en esta reacción. Finalmente, la eficiencia para la formación de CO_2 se obtuvo mediante:

$$A_Q = \frac{Q_F^*}{Q_F} \quad (3.19)$$

Metodología. El protocolo seguido para el análisis de la reacción de oxidación de metanol en los catalizadores sintetizados fue:

- ✓ Activación del electrodo mediante VC a 50 mVs^{-1} durante 15 ciclos en atmósfera inerte de Ar.

- ✓ Estudio de la reacción de stripping del CO pre-adsorbido en la superficie del electrodo a un potencial constante (0.05 V) como un paso previo al estudio de la oxidación de metanol. Para ello se inyectaron 2 ml de una disolución del electrolito (H_2SO_4 0.1M) saturada de CO en la celda DEMS. Tras la adsorción de CO, la celda se purgó con electrolito saturado de Ar al mismo potencial (0.05 V). El CO pre-adsorbido fue oxidado mediante VC a 10 mVs^{-1} , comenzando al potencial de adsorción. Se registraron tanto la corriente faradaica como la correspondiente al CO_2 ($m/z = 44$).

- ✓ A continuación se realizó una VC a 10 mVs^{-1} en H_2SO_4 0.1M + MeOH 0.2M. En este caso se registró la corriente faradaica y las correspondientes al CO_2 ($m/z = 44$) y al formiato de metilo HCOOCH_3 ($m/z = 60$). El formiato de metilo se forma cuando reaccionan ácido fórmico y metanol^{36,37,38}, y su presencia es indicativa de la formación de dicho ácido y formaldehído como intermedios de la MOR. Desgraciadamente, ambos compuestos no son lo suficientemente volátiles para poder ser detectados en solución acuosa por medio de la técnica DEMS^{36,38}.

- ✓ Por último se realizó una VC a 10 mVs^{-1} en una disolución de H_2SO_4 0.1M + HCOOH 0.1M con el fin de obtener la constante de calibración de la $m/z = 44$ del DEMS.

3.4- MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA TIPO PEM

Una vez que se han caracterizado los catalizadores sintetizados tanto física-químicamente como de forma electroquímica, se midió la actividad de los mismos en una monocelda. En este apartado se describe brevemente tanto el equipo utilizado como la metodología y preparación de los ensayos llevados a cabo.

3.4.1- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El equipo utilizado para las medidas consta de una monocelda tipo PEM de 5 cm²; una unidad de humidificación de gases (Electrochem. Inc. HSA); una unidad que consta de dos controladores de flujo de gas (O₂ e H₂), dos reguladores de presión y un controlador de temperatura para la celda (Electrochem. Inc. MTS-150); dos trampas de agua y un sistema de carga eléctrica (Electrochem. Inc. ECL150).

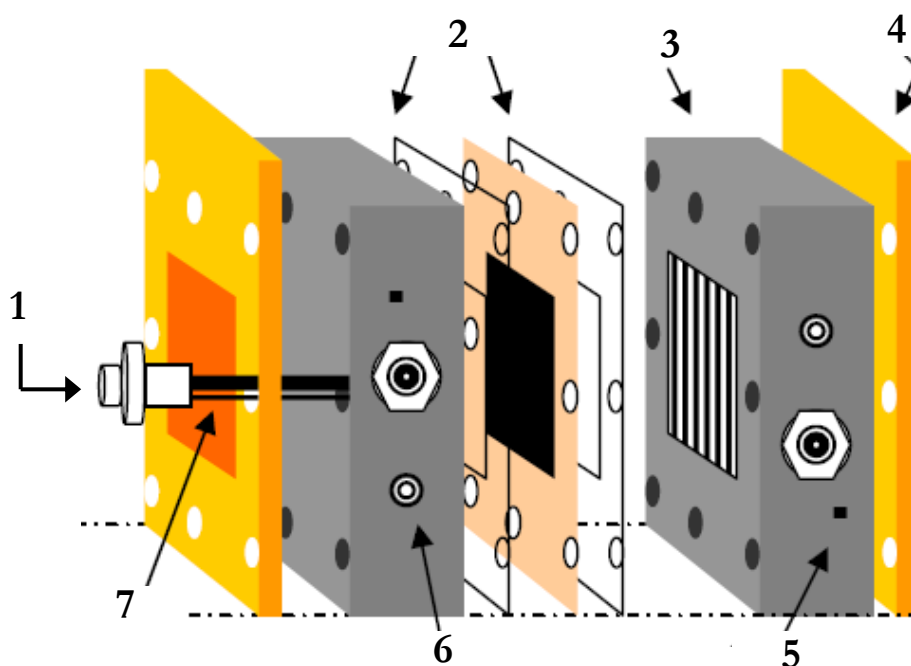


Figura 3.14- Esquema de la monocelda³⁹

La celda consta de las partes típicas de una pila de combustible. En la Figura 3.14 se representa un esquema de la monocelda. Las diferentes partes de la celda van ensambladas mediante tornillos (1), lo cual permite una fácil apertura y cierre de la misma. La fuerza está distribuida uniformemente por toda la superficie de la monocelda. Las placas bipolares (4), las cuales están fabricadas en cobre, tienen una resistencia (7) por placa para mantener así

uniforme la temperatura de la celda (Figura 3.15.A). Ambas resistencias van conectadas a un sistema externo de control de temperatura (Figura 3.16.A) que además posee un termopar que se alojará en un orificio (5) situado en un extremo de las placas difusoras de gases (3).

Las placas difusoras de gases (3) están hechas de grafito, y poseen una elevada conductividad térmica y eléctrica, así como una elevada resistencia mecánica y química. El sistema de distribución de gases alojado en estas placas es del tipo serpentín (Figura 3.15.B). Existen además varios orificios con conexión tipo banana (6) para medir el voltaje de la monocelda gracias a un sistema de carga eléctrica externo (Figura 3.16.B)

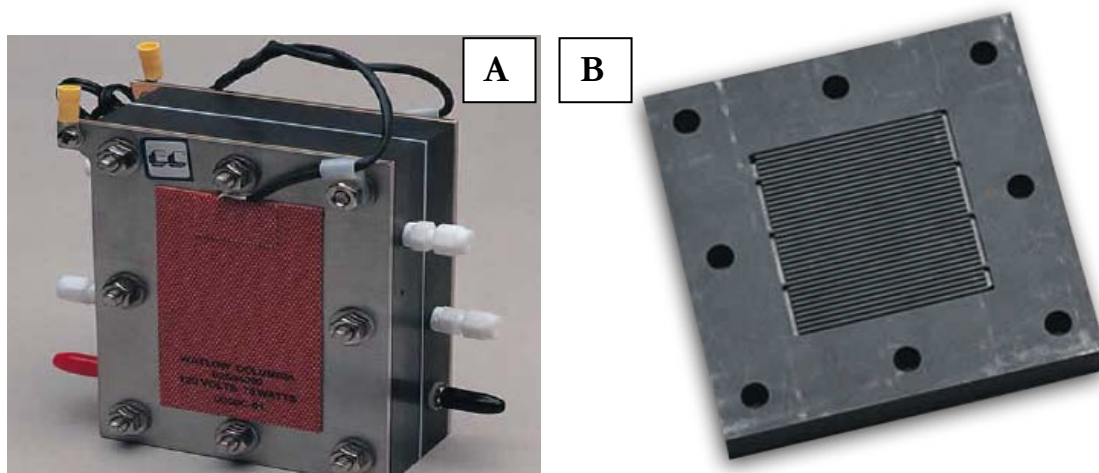


Figura 3.15- (A) Monocelda (B) Placas difusoras con sistema de distribución de gases tipo serpentín

Otra parte importante son las juntas de silicona (2), las cuales aseguran que el sistema sea estanco. Estas juntas poseen un orificio central de 5 cm² para permitir que los gases accedan sin problemas al conjunto Membrana-Electrodo (MEA). La MEA se ha fabricado en el laboratorio. El procedimiento se detalla en el apartado 3.4.2 de esta memoria.

Previo a su entrada en la monocelda, los gases deben de humidificarse, para lo cual se usa una unidad de humidificación como la que aparece en la Figura 3.17.A. Además, a la salida de la celda, las líneas de gases son conducidas hacia unas trampas de agua antes de entrar en la unidad de control de presión (Figura 3.17.B).



Figura 3.16- (A) Unidad de control de flujo y presión de gases y temperatura de celda
(B) Sistema de carga eléctrica

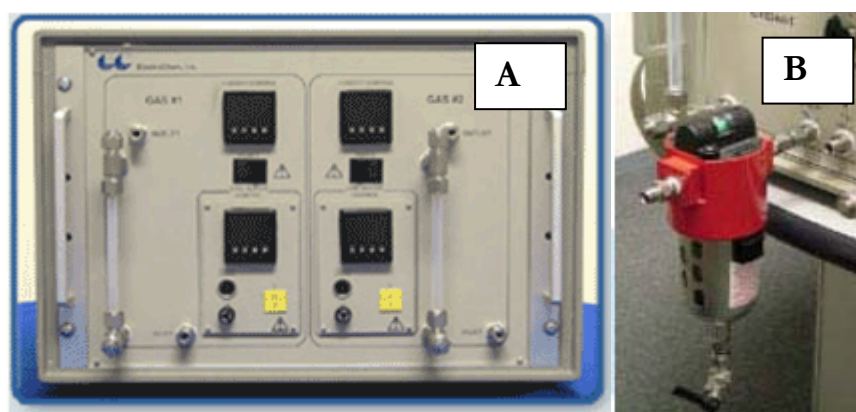
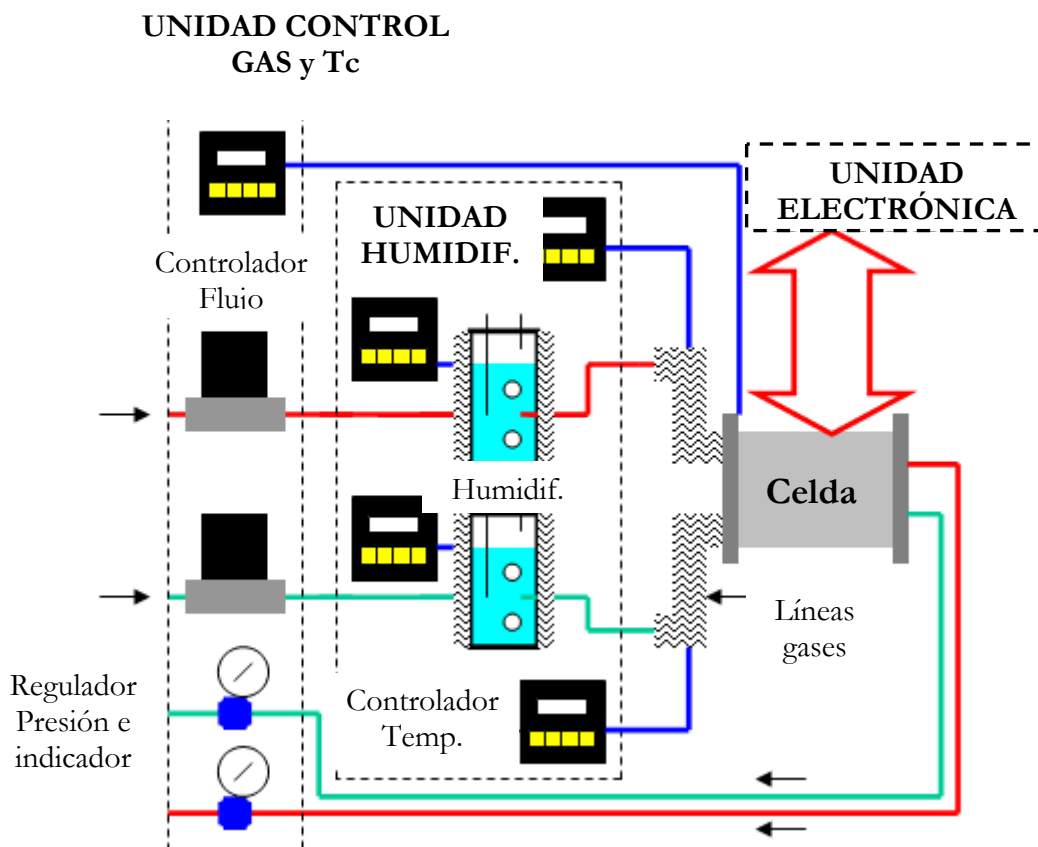


Figura 3.17- (A) Unidad de humidificación de gases (B) Trampa de agua

En la Figura 3.18 se representa el esquema de funcionamiento de toda la estación, el cual ya se ha ido comentando a lo largo de todo el apartado.

Los gases (H_2 y O_2) con la presión y flujo adecuado entran en el sistema de humidificación, el cual consta de dos tanques de agua a la temperatura deseada. Posteriormente las conexiones calefactadas entran en la celda, que está conectada a la unidad electrónica de carga. A la salida, los gases pasan por las trampas de agua y vuelven a la unidad de control de presión. La presión medida en el indicador será la diferencia entre la presión de entrada y presión de salida de los gases.



Cuando se mide con la monocelda alimentada con Metanol/ O_2 , la línea correspondiente al H_2 permanecerá desconectada. Para introducir el metanol se ha utilizado una bomba HPLC de alta presión (Gilson 307).

3.4.2- PREPARACIÓN DEL CONJUNTO MEMBRANA-ELECTRODO

Una de las partes más importantes y delicadas en cuanto a fabricación de las pilas de combustible es el conjunto membrana-electrodo (MEA: *Membrane Electrode Assembly*). Como ya se explicó en el capítulo 1 de esta memoria, existen diferentes métodos para fabricar las MEAs^{40,41}. Uno de ellos consiste en aplicar directamente la tinta que contiene el catalizador sobre la membrana, mientras que en el otro la tinta catalítica se aplica sobre la capa difusora de gases. En la realización de esta Tesis Doctoral se ha empleado el primer método.

La membrana elegida para los experimentos ha sido una Nafion® 117 (DuPont, 183 μm de espesor). Previamente a la deposición de la tinta catalítica sobre la membrana, ésta se ha sometido a un tratamiento de purificación en H_2O_2 al 3% wt. para eliminar restos orgánicos, y H_2SO_4 0.5M para protonar su superficie⁴². Tras el tratamiento, la membrana se

secó a 50°C durante 10 minutos en un horno, y prensó a 50 kg·cm⁻² y 50°C durante otros 10 minutos.

Como se ha comentado en el primer párrafo, los electrocatalizadores se han depositado sobre la membrana en forma de tinta. Para formar la tinta se ha dispersado en un baño de ultrasonidos una mezcla de isopropanol, agua, catalizador y nafion® (5% wt Aldrich) en proporciones adecuadas. La cantidad de nafion® utilizada es del 55% wt con respecto al conjunto catalizador-ionómero, es decir:

$$0.55 = \frac{mg_{\text{catalizador}}}{mg_{\text{catalizador}} + mg_{\text{ionómero}}} \quad (3.20)$$

Es importante que la cantidad de ionómero añadida esté optimizada, ya que si el contenido es muy pequeño puede producirse un encharcamiento en los electrodos debido a la producción de agua en el cátodo, mientras que si éste es muy elevado (>60 %) el rendimiento en monocelda disminuye⁴³. Por otro lado se debe tener en cuenta que los materiales que forman la tinta tienden a precipitar, por lo que es importante agitar la suspensión mientras se encuentra en el baño de ultrasonidos para obtener una mezcla homogénea⁴⁴.

Tras depositar la tinta anódica y catódica sobre la membrana con ayuda de un aerógrafo, se prensa sobre cada electrodo la capa difusora de gases a 100°C y presión residual durante 5 minutos⁴⁵. Cuando la MEA va a ser medida en monocelda de H₂/O₂ se usa como capa difusora de gases papel de carbón (Electrochem. Inc.), mientras que si la medida va a llevarse a cabo en monocelda de MeOH/O₂ se empleará tela de carbón (Electrochem. Inc.). El resultado es la obtención de una MEA como la que aparece en la Figura 3.19.

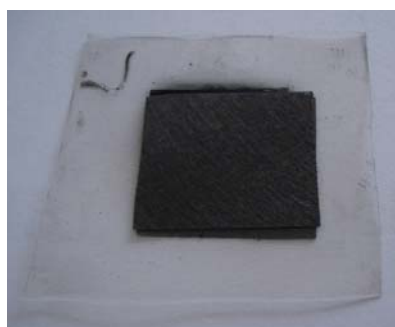


Figura 3.19- Conjunto membrana-electrodo (MEA)

3.4.3- METODOLOGÍA DE LOS ENSAYOS

Se han llevado a cabo ensayos en monocelda alimentada por H_2/O_2 y por $MeOH/O_2$. Los protocolos seguidos en los ensayos se describen a continuación.

I. Monocelda alimentada con H_2/O_2 . Los gases se alimentaron a la monocelda con una presión de 3 bar y una humedad de 70°C. El caudal de oxígeno fue de 200 cm^3/min y el de hidrógeno de 100 cm^3/min . Se realizaron medidas de E/I a tres temperaturas diferentes de la celda (70, 75 y 80°C). Para asegurar la repetitividad y reproducibilidad de las medidas cada una de las series se midió tres veces.

II. Monocelda alimentada con $MeOH/O_2$. En primer lugar se activó la MEA con H_2/O_2 a circuito abierto, manteniendo las siguientes condiciones de operación durante 30 minutos⁴⁶: 100 cm^3/min H_2 , 100 cm^3/min O_2 , presión de los gases: 3 bar, temperatura de la celda: 45°C. Tras el proceso de activación, se testó la monocelda alimentando una disolución de metanol 2M con un caudal de 1, 3 y 5 ml/min gracias a una bomba de alta presión modelo Gilson 307. La temperatura de la disolución de metanol fue de 80°C. El oxígeno se introdujo en la monocelda con una presión de 3 bar y un caudal de 200 cm^3/min . Las curvas de polarización se midieron a tres temperaturas: 80, 90 y 100°C fijando la intensidad de corriente. Al igual que antes, las medidas se repitieron tres veces para asegurar la repetitividad y reproducibilidad de los experimentos.

3.5- BIBLIOGRAFÍA

¹ Y. Xing, L. Li, C.C. Chusuei, R.V. Hull, Langmuir 21 (2005) 4185.

² C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. Catal 115 (1989) 98.

³ Y. Lin, X. Cui, X. Ye, Electrochemm. Commun. 7 (2005) 267.

⁴ N. Rajalakshmi, H. Ryu, M.M. Shaijumon, S. Ramaprabhu, J. Power Sources 140 (2005) 250.

⁵ Y. Xing, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 19255.

⁶ J. Chen, M. Wang, B. Liu, Z. Fan, K. Cui, Y. Kuang, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 11775.

⁷ S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, Appl. Catal. A: General 265 (2004) 207.

-
- ⁸ J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, R. Manoharan, A. Weeks, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 199.
- ⁹ M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 395.
- ¹⁰ D. Larcher, R. Patrice, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 405.
- ¹¹ Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1622.
- ¹² W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6292.
- ¹³ R. Fernández-Ruiz, J. Capmany, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 867.
- ¹⁴ S. Brunauer, H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- ¹⁵ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- ¹⁶ W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Crystallogr.* 29 (1996) 301.
- ¹⁷ R. Jenkins, R.L. Snyder; "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry" John Wiley & Sons Inc., New York 1996.
- ¹⁸ G. Perego, *Catal. Today* 41 (1998) 251.
- ¹⁹ B.E. Warren; "X-ray diffraction" Addison-Wesley: Reading 1969.
- ²⁰ C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, *Surf. Interface Anal.* 3 (1981) 211.
- ²¹ J.L. Falconer, J.A. Schwarz, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 25 (1983) 141.
- ²² P. Malet, A. Caballero, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 84 (1988) 2369.
- ²³ D.A. Monti, A. Baiker, *J. Catal.* 83 (1983) 323.
- ²⁴ G.T. Burstein, C.J. Barnett, A.R. Kucernk, K.R. Williams, *Catal. Today* 38 (1997) 425.
- ²⁵ M. Watanabe, S. Motoo, *Electroanal. Chem. Int. Electrochem.* 60 (1975) 275.
- ²⁶ X. Xue, T. Lu, C. Liu, W. Xu, Y. Su, Y. Lv, W. Xing, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3470.
- ²⁷ W. Chen, G. Sun, J. Guo, X. Zhao, S. Yan, J. Tian, S. Tang, Z. Zhou, Q. Xin, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2391.
- ²⁸ F. Delime, J.M. Léger, C. Lamy, *J. App. Electrochem.* 28 (1998) 27.
- ²⁹ S.V. Mentus, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 27.
- ³⁰ S.K. Zecevic, J.S. Wainright, M.H. Litt, S.L. Gojkovic, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2973.
- ³¹ J.C.K. Ho, D.L. Piron, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2354.
- ³² O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* 499 (2001) 85.
- ³³ C.P. Winlove, K.H. Parker, R.K.C. Oxenham, *J. Electroanal. Chem.* 170 (1984) 293.

-
- ³⁴ J.L. Cohen, D.J. Volpe, H.D. Abruña, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 49.
- ³⁵ H. Wang, L. Alden, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3739.
- ³⁶ H. Wang, T. Loeffler, H. Baltruschat, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 759.
- ³⁷ T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* 201 (1986) 10874.
- ³⁸ Z. Jusys, R.J. Behm, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3891.
- ³⁹ <http://fuelcell.com>
- ⁴⁰ S. Lister, G. McLean, *J. Power Sources* 130 (2004) 61.
- ⁴¹ Th. Frey, M. Linardi, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 99.
- ⁴² K. Makino, K. Furukawa, K. Okajima, M. Sudoh, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 961.
- ⁴³ J. Itonen, F. Jaouen, G. Lindbergh, A. Lundblad, G. Sundholm, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A448.
- ⁴⁴ Z. Qi, A. Kaufman, *J. Power Sources* 113 (2003) 37.
- ⁴⁵ M. Neergat, A.K. Shukla, K.S. Gandhi, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 373.
- ⁴⁶ J. Prabhuram, T.S. Zhao, H. Yang, *J. Electroanal. Chem.* 578 (2005) 105.

4- CATALIZADORES BIMETÁLICOS PtAu/C

4.1- ESTADO DEL ARTE	91
4.2- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	93
4.3- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	101
4.3.1- DETERMINACIÓN DEL ÁREA ACTIVA	102
4.3.2- REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO	103
4.3.3- EFECTO DEL METANOL EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO	109
4.4- MEDIDA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA	113
4.5- CONCLUSIONES PARCIALES	116
4.6- BIBLIOGRAFÍA	116

4- CATALIZADORES BIMETÁLICOS PtAu/C

En este capítulo se investigó la influencia del método de síntesis en las propiedades finales (tanto físico-químicas como electroquímicas) de los catalizadores PtAu preparados. Se estudiaron tres rutas sintéticas diferentes: el método de la microemulsión inversa, coloidal e impregnación; dichas metodologías aparecen detalladas en el capítulo 3 de esta memoria (p. 50-53). Los resultados obtenidos para los electrocatalizadores PtAu soportados sobre carbón Vulcan XC 72R se discuten en los apartados siguientes. Los catalizadores preparados se enumeran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1- Catalizadores preparados

Catalizador	Método de síntesis	Composición nominal (%wt)	Relación atómica nominal Pt:Au
PtAu/C-imp	Impregnación	20	2:1
PtAu/C-col	Coloidal	20	2:1
PtAu/C-m	Microemulsión inversa	20	2:1

4.1- ESTADO DEL ARTE

El comportamiento electrocatalítico de las nanopartículas de Au difiere notablemente de sus homólogos en forma de bulk¹. Las nanopartículas de Au se han empleado como catalizadores tanto para la hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados^{2,3} como para la oxidación de CO a bajas temperaturas^{4,5}. Además, tanto el PtAu bulk como aleaciones de PtAu nanoestructuradas han resultado ser catalizadores prometedores en reacciones de oxidación de metanol^{6,7,8,9}, etileno¹⁰, formaldehído¹¹ y ácido fórmico^{12,13}.

Entre las aplicaciones más habituales del Au se encuentra la catálisis de la reacción de reducción de oxígeno en medio básico. El-Deab y colaboradores sintetizaron nanopartículas de Au capaces de catalizar la reacción de reducción de oxígeno vía 4 electrones en medio alcalino a un sobrepotencial relativamente bajo. Además, comprobaron que la presencia de óxidos de manganeso mejoraba las propiedades electrocatalíticas del Au en medio básico para la reacción de reducción de oxígeno¹⁴. En este caso, al efecto positivo que provocaba el Au en el desplazamiento del inicio de la ORR en medio alcalino, se sumaba la buena actividad que poseen los óxidos de Mn en la desproporcionación del peróxido de hidrógeno. Awad y colaboradores¹⁵ estudiaron la

actividad en la ORR y medio alcalino de nanopartículas de Pt depositadas sobre electrodos de Au policristalinos sin modificar y modificados con cisteína. Ellos comprobaron que en el segundo caso se mejoraba la actividad en la ORR respecto a los electrodos de Pt/Au sin modificar. Incluso se produjo un desplazamiento en la reducción de oxígeno de unos 60 mV hacia potenciales más positivos respecto a electrodos de Pt.

Se ha comprobado que la actividad en la reducción de oxígeno en medio básico está muy relacionada con la orientación cristalográfica de las nanopartículas cristalinas. En este sentido, el Au (100) provoca que la ORR siga el camino directo vía 4 electrones a potenciales similares a los del Pt en medio alcalino¹⁶, mientras que el Au (111) presenta la peor actividad en la ORR y medio básico, siguiendo el camino vía 2 electrones¹⁷. Hernández y colaboradores¹⁸ utilizaron nanopartículas cúbicas de Au compuestas en su mayoría por facetas (100) y encontraron que la reducción de oxígeno en medio básico transcurría vía 4 electrones.

El comportamiento del Au como catalizador en la reducción de oxígeno en medio ácido se ha estudiado en mucha menor medida que en medio alcalino. Tanto Bron¹⁹ como Maye y colaboradores²⁰ observaron que el número de electrones transferidos por molécula de O₂ era de entre 2 y 3 al utilizar catalizadores Au/C. También se han empleado catalizadores tipo Au/SWCNT²¹ y Au/MWCNT²² (nanotubos de carbono de pared simple y múltiple, respectivamente). El problema en ambos casos fue que se obtuvieron catalizadores con un elevado diámetro de partícula (>9 nm) y una distribución de tamaños heterogénea. En ese sentido, Shia y colaboradores²³ lograron recientemente sintetizar nanopartículas de Au sobre nanotubos de carbono con un diámetro y una distribución de tamaños adecuada gracias a la reducción de la tensión superficial entre los CNTs y el agua.

Además, se ha comprobado que la adición de Au en catalizadores monometálicos Pt/C²⁴ y bimetálicos PtCo/C²⁵ aumenta su estabilidad en la ORR en medio ácido. En este sentido, la preparación de aleaciones bimetálicas PtAu no es una cuestión trivial. De acuerdo con su diagrama binario de fases, el Pt y el Au son inmiscibles en un amplio rango de concentración (desde el 18 hasta el 97 %wt de Pt)²⁶. La obtención de materiales PtAu homogéneos requiere tratamientos térmicos muy severos (temperaturas superiores a los 1000°C, en función de la composición nominal)²⁷. Esto provoca la formación de partículas agregadas. Está descrito en literatura que preparando las muestras bimetálicas de PtAu en forma nanoestructurada puede reducirse este problema^{28,29}. El inconveniente es que la forma de preparar dichas partículas bimetálicas PtAu es a través de rutas sintéticas muy complicadas que implican el uso de dendrímeros complejos o agentes de transferencia de

fase y encapsulantes junto con tratamientos térmicos. Otros métodos para la preparación de aleaciones PtAu implican el uso de precursores organometálicos o complejos de coordinación^{27,30}. En ese sentido se hace necesaria la búsqueda de métodos de síntesis más sencillos para la obtención de materiales PtAu con propiedades adecuadas para las reacciones que van a catalizar.

4.2- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

En primer lugar se caracterizaron los materiales sintetizados para conocer el estado de su superficie, el contenido metálico de los mismos y el tamaño de las nanopartículas que los forman. En la Figura 4.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores. Nótese que en todos los casos aparece un pico ancho de difracción centrado a valores $2\theta = 25^\circ$ que corresponde a la familia de planos (002) del carbón usado como soporte. Para las muestras PtAu/C-imp y PtAu/C-m se observan los picos de difracción característicos de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del Platino (JPDS#04-0802). Dichas difracciones aparecen ligeramente desplazadas a valores 2θ menores comparados con el Pt/C. De acuerdo con la ley de Vegard esto es debido a una expansión de la red de Pt debido a la incorporación de átomos de Au. La muestra PtAu/C-col presenta un comportamiento completamente diferente al de las otras dos. En este caso aparecen picos de difracción característicos tanto de la estructura fcc del Pt como del Au (JPDS#04-0784). Esto corresponde a la formación de dos fases cristalinas diferentes, una de Pt y otra de Au, aunque ambas corresponden al mismo tipo de estructura cristalina. Los valores del parámetro de red de los catalizadores aparecen listados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2- Parámetros estructurales de los catalizadores. (a) Parámetros para la fase de Pt; (b) Parámetros para la fase de Au; (c) Parámetros para la fase de PtAu; (d) Contenido de metal determinado por TXRF; (e) Relación atómica determinada por TXRF

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)	Parámetro de red (Å)	Distancia metal-metal (Å)	Pt (%wt) ^d	Au (%wt) ^d	Pt/Au ^e
PtAu/C-col	6.6 ^a	$3.9084 \pm (0.0252)^a$	$2.7637 \pm (0.0045)^a$	13	7	2.0
	3.9 ^b	$4.0542 \pm (0.0214)^b$	$2.8668 \pm (0.0038)^b$			
PtAu/C-imp	4.1 ^c	$3.9860 \pm (0.0091)^c$	$2.8185 \pm (0.0016)^c$	14	6	2.2
PtAu/C-m	4.4 ^c	$3.9733 \pm (0.0054)^c$	$2.8096 \pm (0.0010)^c$	18	2	2.7

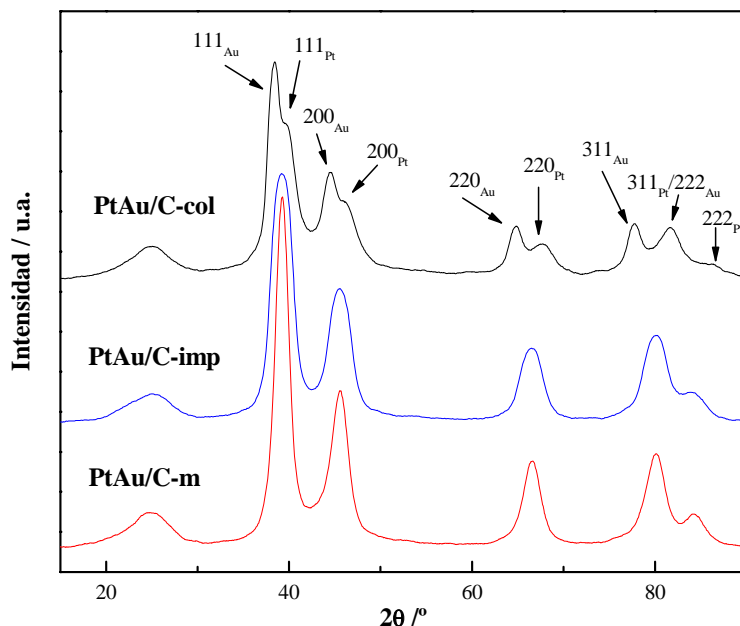


Figura 4.1- Difractogramas de los catalizadores

Teniendo en cuenta que los parámetros de red para el Pt y el Au tienen un valor de 3.923 \AA y 4.078 \AA respectivamente³¹, y viendo los parámetros obtenidos para las muestras sintetizadas en el laboratorio, puede pensarse que: i) en las muestras PtAu/C-imp y PtAu/C-m, el Pt y el Au están aleados y por tanto se observa una única fase cristalina y ii) en la muestra PtAu/C-col ocurre una separación de fases, es decir, el Pt y el Au cristalizan independientemente sin que se produzca aleación.

A partir de la posición del pico de difracción correspondiente a la familia de planos (220) del Pt para las muestras sintetizadas por los métodos de impregnación y microemulsión, y (220) del Pt y del Au para la muestra PtAu/C-col, y de su altura a mitad de anchura (FWHM), se ha calculado el diámetro medio de cristal (ecuación de Debye-Scherrer). Los valores obtenidos aparecen en la Tabla 4.2. El diámetro medio de cristal es similar en las muestras PtAu/C-imp y PtAu/C-m. Para el catalizador PtAu/C-col se obtienen un tamaño medio correspondiente a las nanopartículas de Pt superior al calculado para las de Au.

La distancia entre átomos (d) se ha calculado a partir de los datos del parámetro de red y sabiendo que ésta se define como la mínima distancia entre dos átomos. La difracción de rayos X mostró que los catalizadores sintetizados cristalizan en una estructura cúbica centrada en las caras (Figura 4.2), con lo cual es fácil deducir que la distancia entre átomos

será igual a la raíz cuadrada de $\frac{1}{2}$ multiplicada por el parámetro de red. En la Tabla 4.2 aparecen listados los valores obtenidos para cada una de las muestras.

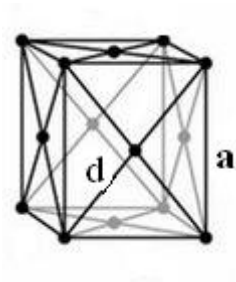


Figura 4.2- Estructura cúbica centrada en las caras fcc

Con el fin de lograr un conocimiento más profundo de la morfología de las muestras sintetizadas se llevó a cabo un estudio de microscopía electrónica de transmisión tanto de baja (TEM) como de alta resolución (HRTEM). En la Figura 4.3 aparecen las micrografías de baja resolución de las muestras con sus correspondientes histogramas del tamaño de partícula, mientras que las micrografías de alta resolución se muestran en la Figura 4.4. Puede observarse como las partículas se encuentran homogéneamente dispersas sobre el soporte carbonoso. Para la construcción de los histogramas de la Figura 4.3 se analizaron entre 180 y 200 partículas para cada catalizador.

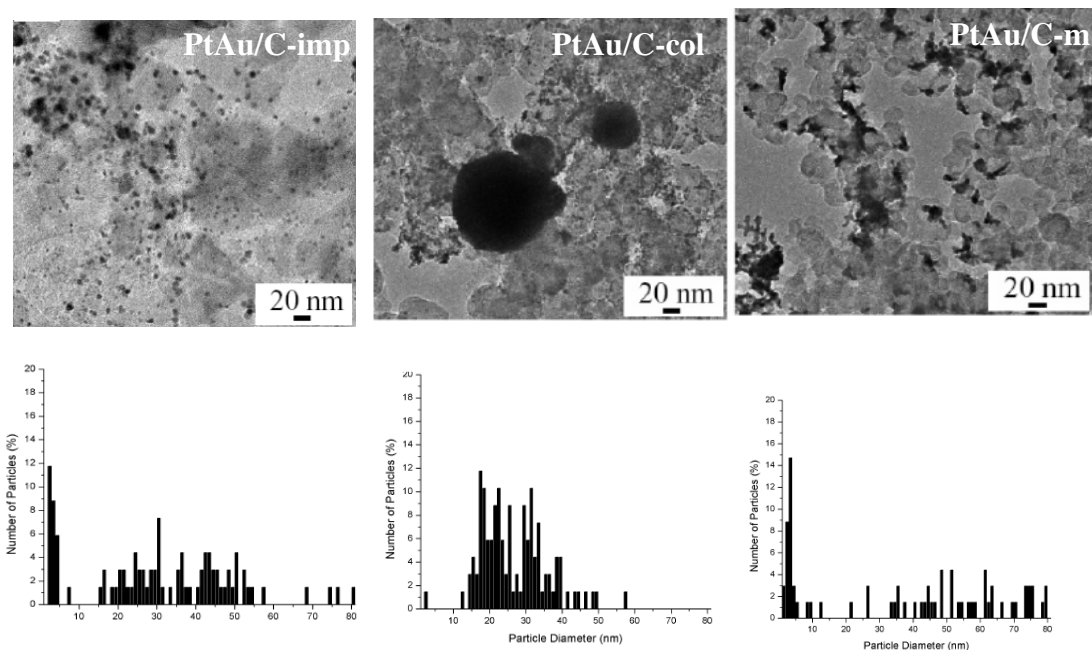


Figura 4.3- TEM de los catalizadores

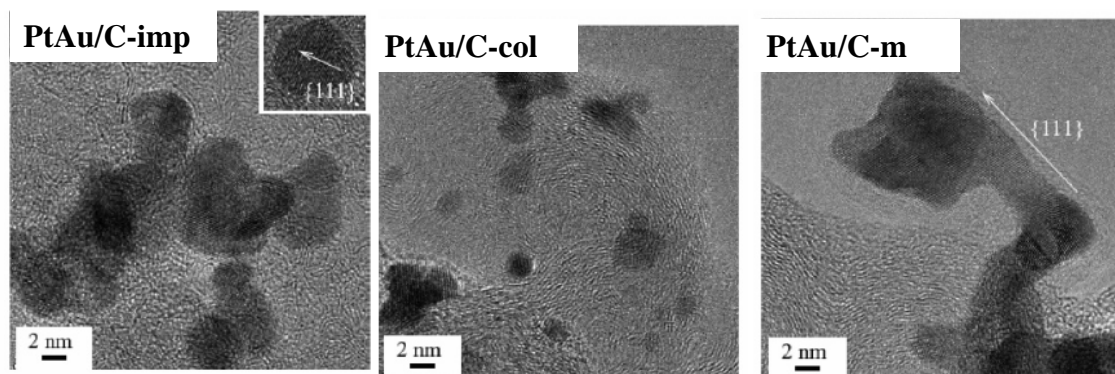


Figura 4.4- HRTEM de los catalizadores

Los histogramas revelan que tanto en PtAu/C-imp como en PtAu/C-m existe una distribución bimodal de tamaños de partícula, con un intenso máximo en torno a 3 nm. Sin embargo en la muestra PtAu/C-col esta distribución es unimodal y su máximo se sitúa en torno a los 20 nm. La imagen obtenida por medio de HRTEM para el PtAu/C-imp muestra partículas con forma esférica sin defectos estructurales. La dirección $\{111\}$ se indica en algunos cristales. Estos planos cristalográficos parecen estar ligeramente favorecidos durante el proceso de crecimiento del cristal. El catalizador PtAu/C-m posee partículas con forma alargada cuyos ejes parecen ser paralelos a $\{111\}$ (Figura 4.3 y 4.4). Las mayores peculiaridades se observaron en la muestra PtAu/C-col. La presencia de grandes partículas esféricas constituye la principal diferencia con respecto a las otras muestras (Figura 4.3). Como puede verse en la Figura 4.4, en el catalizador sintetizado con el método coloidal también se formaron partículas metálicas de pequeño tamaño ($< 5\text{nm}$). En realidad, las partículas más pequeñas observadas se encontraron en esta muestra. La forma de éstas es irregular, pero a pesar de esto se observó una tendencia de crecimiento en dirección paralela a $\{111\}$. El microscopio electrónico de transmisión utilizado está equipado con una unidad de emisión de campo, con lo cual fue posible llevar a cabo análisis de composición con un haz de electrones de pocos nanómetros de diámetro (entre 2 y 5 nm), lo que permite observar nanopartículas individuales. En la Figura 4.5 se muestra el perfil más representativo obtenido en el análisis de energía dispersiva de la muestra PtAu/C-col.

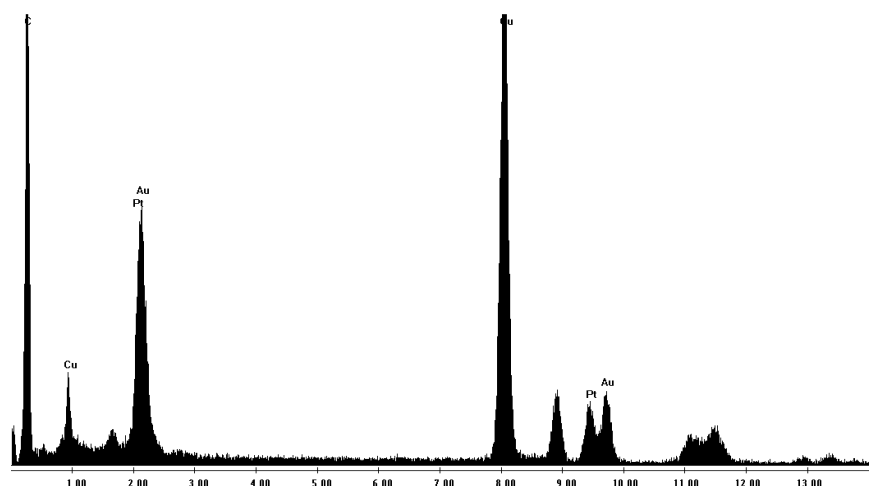


Figura 4.5- Análisis EDAX de la muestra PtAu/C-col

Mientras que en las muestras PtAu/C-imp y PtAu/C-m se da la formación de aleaciones PtAu, en la muestra PtAu/C-col el Au y el Pt se detectaron como fases independientes (Figura 4.5). En este catalizador sólo se detectó Au en las partículas esféricas más grandes, aunque se encontró que algunas de ellas estaban compuestas únicamente por Pt. En cualquier caso, y como se aprecia en la figura, el Pt y el Au aunque condensan de forma independiente se encuentran próximos entre sí. La obtención de una única fase aleada PtAu en los catalizadores PtAu/C-imp y PtAu/C-m a pesar de la inmiscibilidad del Au y el Pt en todo el rango de concentración, pone de manifiesto la importancia de utilizar el método de síntesis apropiado en la preparación de catalizadores. Además, en este caso, la preparación de partículas aleadas PtAu no implicó ningún tratamiento térmico severo, con lo cual se evitó la aglomeración de las mismas (Figura 4.3).

Con objeto de conocer la composición, abundancia relativa y el estado de oxidación de la superficie de los diferentes electrocatalizadores sintetizados, las muestras se sometieron a un análisis mediante XPS de los niveles internos de los electrones del C 1s, O 1s, Pt 4f y Au 4f. La Figura 4.6 recoge los espectros obtenidos para el Pt 4f y el Au 4f, mientras que en la Tabla 4.3 aparecen las energías de ligadura y la abundancia relativa de cada una de las especies metálicas detectadas por XPS, así como las relaciones atómicas.

Tabla 4.3 - Análisis XPS de los niveles internos del Pt 4f y Au 4f. Las energías de enlace se dan en eV. Entre paréntesis se indica el % relativo de cada especie. (a) Relación atómica superficial

Catalizador	Pt 4f _{7/2}	Au 4f _{7/2}	Pt/Au ^a	Pt/C ^a
PtAu/C-col	71.5 (43) 72.7 (35) 74.5 (22)	----	---	0.0187
PtAu/C-imp	71.2 (57) 72.6 (29) 74.7 (14)	83.9 (70) 85.3 (30)	2.2	0.0151
PtAu/C-m	71.1 (50) 72.8 (36) 74.7 (14)	83.9 (65) 85.3 (35)	1.6	0.0098

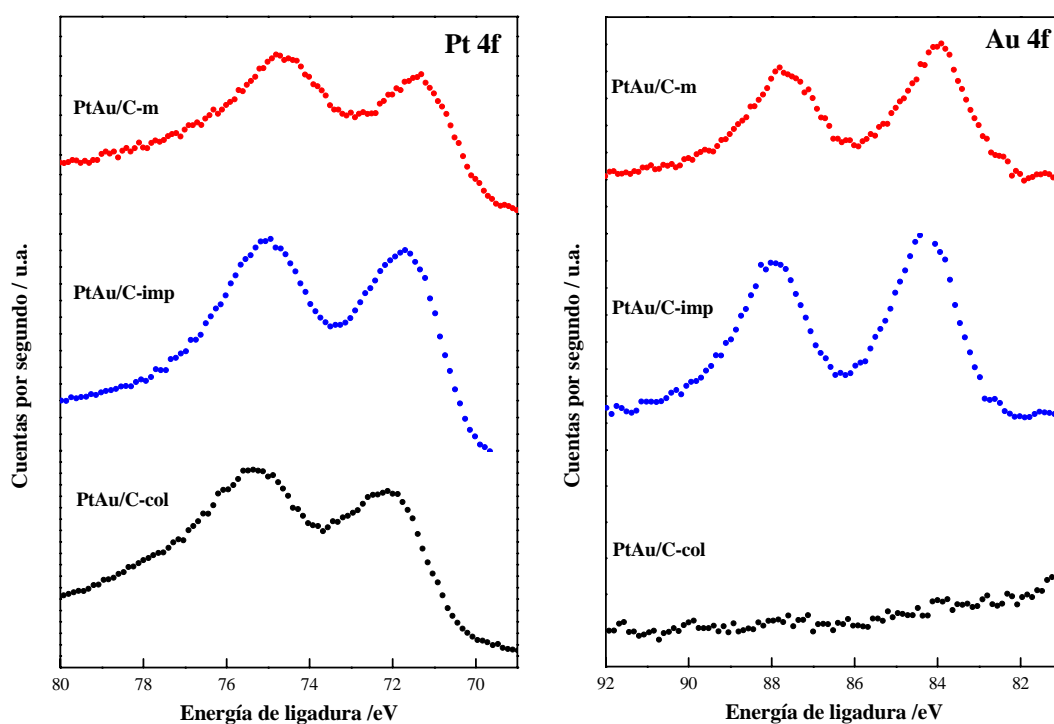


Figura 4.6- Espectros XPS del Pt 4f y Au 4f de los electrocatalizadores

Tal y como se indica en la Tabla 4.3, en todos los casos la región del Pt 4f_{7/2} presenta tres contribuciones a 71.1-71.5, 72.6-72.8 y 74.5-74.7 eV, las cuales corresponden a especies Pt⁰, PtO y PtO₂, respectivamente³². La región del Au 4f_{7/2} del PtAu/C-imp y PtAu/C-m tiene dos contribuciones a 83.9 y 85.3 eV que corresponden a especies Au⁰ y Au₂O₃³³. Sin embargo, en la muestra PtAu/C-col no se detecta Au en la superficie del catalizador (Figura 4.6), lo cual indica un enriquecimiento superficial en Pt ya que el análisis de la muestra por fluorescencia de reflexión total de rayos X mostró la presencia de un 7 %wt. de Au en la misma (Tabla 4.2). Comparando las tablas 4.2 y 4.3 se observa que la

relación atómica Pt/Au del “bulk” y de la superficie es igual en la muestra PtAu/C-imp. Sin embargo, la superficie de la muestra PtAu/C-m está ligeramente enriquecida en Au.

Se ha llevado a cabo una inspección más profunda de las energías de ligadura que corresponden a las diferentes especies de Pt (listadas en la Tabla 4.3). Se observa que la posición del nivel interno del Pt $4f_{7/2}$ de la especie Pt^0 está desplazada a menores energías de ligadura en las muestras en las que el PtAu está aleado (PtAu/C-imp y PtAu/C-m) comparado con el PtAu/C-col. La magnitud de este desplazamiento es de aproximadamente 0.3 eV. Esto hecho puede deberse a la formación de una fase bimetálica PtAu en las muestras preparadas por el método de impregnación y microemulsión. La especie Pt^0 aparece a 71.5 eV para el catalizador PtAu/C-col. En literatura se ha encontrado la posición del pico de las especies Pt^0 a 71.5 eV para muestras Pt/C. Sin embargo la tendencia contraria también se ha encontrado en la literatura, con desplazamientos de la energía de ligadura de entre 0.4 y 0.5 eV³⁴. No obstante, este último resultado se refiere a una capa de Au crecida sobre Pt (100) y no a nanopartículas aleadas PtAu.

A la vista de los resultados de caracterización obtenidos hasta el momento, se puede decir que los métodos de impregnación y microemulsión permiten obtener una aleación bimetálica PtAu, mientras que con el método coloidal tanto el Pt como el Au cristalizan de forma independiente. En los siguientes párrafos se discuten las diferencias entre los distintos métodos de síntesis, ya que en ese punto radica la diferencia entre las características de los materiales obtenidos. En el capítulo 3 de esta memoria aparecen detallados los tres métodos de síntesis empleados (p. 50-53).

En una microemulsión inversa, las gotas de agua conteniendo las sales de los precursores metálicos se estabilizan dentro de un medio orgánico por la presencia de un surfactante^{35,36}. Aunque éstas son estables a nivel macroscópico, el fenómeno de coalescencia de las gotas de agua tiene lugar continuamente. Durante dicha coalescencia, las gotas de agua interactúan unas con otras, intercambiando de este modo su contenido (precursor metálico). Una vez que se ha alcanzado el equilibrio, todas las gotas de la microemulsión tendrán la misma composición respecto a los precursores metálicos de Pt y Au. La adición de hidrazina (potente agente reductor) provoca la nucleación y crecimiento de las partículas. Ambos procesos están impedidos por la presencia del surfactante, lo cual suele favorecer la formación de un gran número de núcleos que contienen Au y Pt y que son prácticamente idénticos.

El método de impregnación permite obtener partículas de Pt y Au aleadas. Esta síntesis se lleva a cabo bajo un riguroso control del pH, tal y como se indica en el capítulo

3 de esta memoria. Este hecho sumado al uso de H_2PtCl_6 y HClAu_4 como precursores metálicos podrían ser los responsables de la obtención de una aleación PtAu. Mihut y colaboradores encontraron tanto PtAu aleado como fases segregadas de Au y Pt siguiendo el mismo método al preparar catalizadores PtAu soportados en sílice. La diferencia entre ambas síntesis fueron las variables mencionadas, lo cual ha podido provocar la obtención de PtAu aleado en el caso del catalizador PtAu/C-imp. Un riguroso control del pH de la disolución permite controlar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas³⁷. Además, si el pH de la disolución no se controla, éste puede variar y situarse en valores cercanos al punto de carga cero (PZC, en sus siglas en inglés) del soporte³⁸. En este punto no existe interacción entre el soporte y el metal. La interacción entre las sales de Pt y Au también puede verse reducida por este hecho, con lo cual la formación de aleación PtAu estará impedida.

En contraste con las muestras PtAu/C-m y PtAu/C-imp, en las cuales el Pt y el Au aparecen en forma de aleación, el catalizador PtAu/C-col condujo a la formación de fases aisladas de Pt y de Au. Originariamente, el método coloidal fue utilizado satisfactoriamente por Watanabe y colaboradores³⁹ para preparar fases bimetálicas PtRu. En el caso de la preparación de catalizadores PtAu descrita en esta memoria, el Au y el Pt aparecen como fases individuales. Durante el procedimiento de síntesis, las nanopartículas de Pt se estabilizan gracias a que se forma un núcleo de bisulfito antes de añadir el Au que forma un complejo con el Pt. A continuación, dicho complejo se oxida parcialmente por la adición de H_2O_2 al medio de síntesis. En todo momento el pH de la disolución se mantiene en 5. El paso siguiente consistió en la adición de la sal de Au. En medio alcalino, el proceso de reducción de Au sucede de forma muy rápida, posiblemente incluso antes de que éste entre en contacto con el Pt, que todavía está presente como un ión. De este modo se impide la nucleación simultánea de las partículas de Pt y de Au, lo cual provoca la cristalización independiente de ambas fases y no se forma aleación.

Por otro lado, además de las diferencias estructurales comentadas, los catalizadores presentaron importantes diferencias morfológicas, las cuales pueden apreciarse en las Figuras 4.3 y 4.4. La muestra PtAu/C-m está formada por partículas bien dispersas en forma de bastoncillos, mientras que los catalizadores PtAu/C-imp y PtAu/C-col están constituidos por partículas más o menos esféricas. En el método de microemulsión empleado para la síntesis de las nanopartículas de PtAu, se produce la reducción de los precursores metálicos una vez que éstos han entrado en contacto con el soporte Vulcan XC 72R. Esto implica que las nanopartículas se forman fuera de su microemulsión original.

No es improbable que la forma de las micelas pueda cambiar debido a una variación en la composición relativa de las fases. Es decir, puede darse una transición de las micelas esféricas que se encuentran dentro de una determinada microemulsión a micelas anisotrópicas esperadas en cristales líquidos⁴⁰. De ahí la forma encontrada en las nanopartículas del catalizador PtAu/C-m. Nuevamente la muestra PtAu/C-col se comporta de un modo diferente a las otras dos. Dentro del sólido coexisten grandes partículas de Au junto con partículas de Pt de pequeño tamaño nanométrico. Estas características coinciden con los resultados obtenidos por difracción de rayos X y XPS. Los difractogramas mostraron el Au como una fase segregada mientras que por XPS éste no se observó en la superficie del catalizador PtAu/C-col.

4.3- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Las medidas electroquímicas se han llevado a cabo mediante la adición de una tinta que contiene el catalizador objeto de estudio a un electrodo de trabajo de carbón vítreo (0.071 cm^2). Las tintas están formadas por 5 mg de catalizador, 30 μl de Nafion® y 0.7 ml de agua destilada.

En los experimentos llevados a cabo para determinar el área activa, se depositaron 10 μl de tinta sobre el electrodo de trabajo, mientras que en el resto de experimentos se adicionaron 30 μl de tinta en tres cargas sucesivas de 10 μl . Entre carga y carga el electrodo se introdujo en la estufa a 75°C durante cinco minutos con el objetivo de conferirle resistencia mecánica. La cantidad de metal depositada sobre el electrodo de trabajo en cada uno de los experimentos aparece listada en la Tabla 4.4. Nótese que ésta varió de unos electrodos a otros debido a que el contenido en metal es diferente en los electrodos de PtAu y en el de Pt (20 %wt *vs* 40 %wt, respectivamente).

Tabla 4.4- Cantidad de Pt depositada en el WE

Experimento	Electrodos PtAu/C (μg metal)	Electrodo Pt/C (μg metal)
Determinación EAA	14	27
VL (ORR; ORR + MOR)	41	82

4.3.1- DETERMINACIÓN DEL ÁREA ACTIVA

Previo a la determinación de área electroquímicamente activa de cada una de las muestras preparadas, se hace necesario activar el electrodo mediante voltamperometría cíclica tal y como se explica en el capítulo 3 de esta memoria. A continuación se llevó a cabo la electrooxidación del CO previamente adsorbido sobre la superficie de los catalizadores mediante voltamperometría cíclica a 10 mVs^{-1} en medio HClO_4 0.5M (protocolo descrito en el capítulo 3, p. 69-70). El primer y el segundo ciclo de stripping de CO para las muestras bimetalicas se representan en la Figura 4.7. Puede observarse como en el segundo ciclo aparece la zona de adsorción/desorción de H_2 , lo cual pone de manifiesto que todo el CO_{ad} se ha electrooxidado durante el primer ciclo. También se ha llevado a cabo la electrooxidación del CO_{ad} sobre un catalizador comercial Pt/C 40 %wt. (Johnson Matthey).

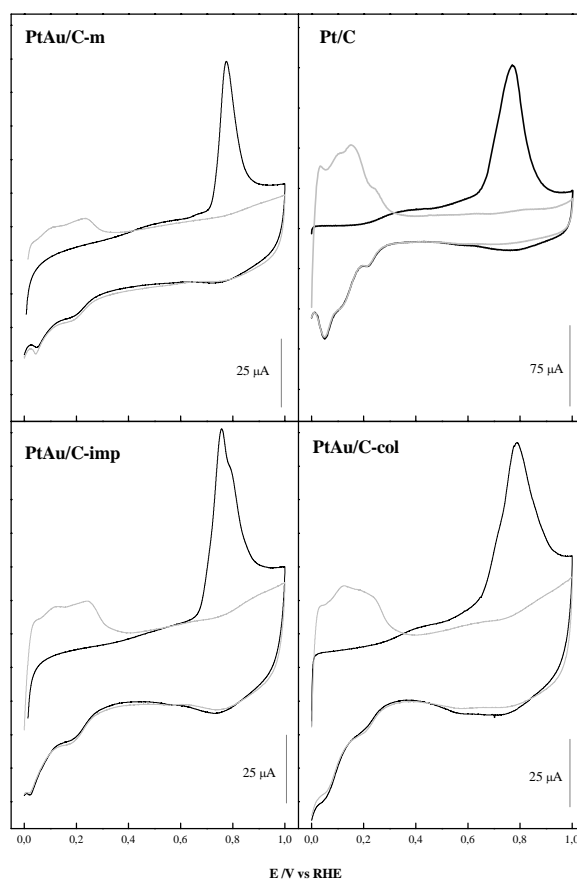


Figura 4.7- Stripping de CO a 10 mVs^{-1} en HClO_4 0.5M de los catalizadores.

(—) 1^{er} ciclo (---) 2^o ciclo

Puede observarse como la forma de los perfiles de electrooxidación de CO no difiere respecto al perfil característico del Pt/C. Parece que ni la presencia de PtAu aleado (PtAu/C-m y PtAu/C-imp) ni de fases segregadas de Pt y Au (PtAu/C-col) afecta a la electrooxidación de CO en medio ácido.

Se ha calculado el valor del área electroactiva siguiendo el protocolo descrito en el capítulo 3 de esta memoria (p. 70). Los valores obtenidos aparecen en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5- Área electroactiva

Catalizador	EAA ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
PtAu/C-col	19.1
PtAu/C-imp	22.3
PtAu/C-m	11.5
Pt/C	19.3

Los valores de área electroactiva son similares en todos los casos, excepto en la muestra PtAu/C-m, cuyo valor de EAA es aproximadamente la mitad que en el resto de los catalizadores.

4.3.2- REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

Previamente al estudio de la reacción de reducción de oxígeno se llevó a cabo la activación de los diferentes electrodos que contienen la tinta electrocatalítica (protocolo descrito en el capítulo 3, p. 69). En la Figura 4.8 se representan las voltamperometrías cíclicas llevadas a cabo en medio H_2SO_4 0.5M y a 10 mVs^{-1} de las diferentes muestras PtAu/C.

En todos los casos se observa la región de adsorción/desorción de H_2 a potenciales comprendidos entre 0 y 0.35 V. A continuación aparece la zona de doble capa. A potenciales mayores de 0.75 V se observa la región de adsorción de especies $-\text{OH}$ seguida de la zona de formación de óxidos. Cabe destacar que la zona de carga de la doble capa es considerablemente superior en la muestra PtAu/C-col. Esto puede ser debido a la presencia de una mayor cantidad de especies metálicas oxidadas en la superficie de este catalizador; dichas especies son las responsables del incremento de la región de la doble capa^{41,42}. Comparando la zona de reducción de óxidos (Figura 4.8.B) se aprecia un desplazamiento de unos 30 mV de dicho pico de reducción hacia potenciales menos positivos en el catalizador PtAu/C-col. Este desplazamiento puede atribuirse a una mayor oxofilicidad de la muestra⁴³. El incremento de la oxofilicidad favorece la formación de

especies -OH , las cuales bloquean los sitios responsables de la adsorción de O_2 ^{43,44}. Esto indica que la reducción de óxidos de Pt está ligeramente favorecida en las muestras PtAu/C-imp y PtAu/C-m.

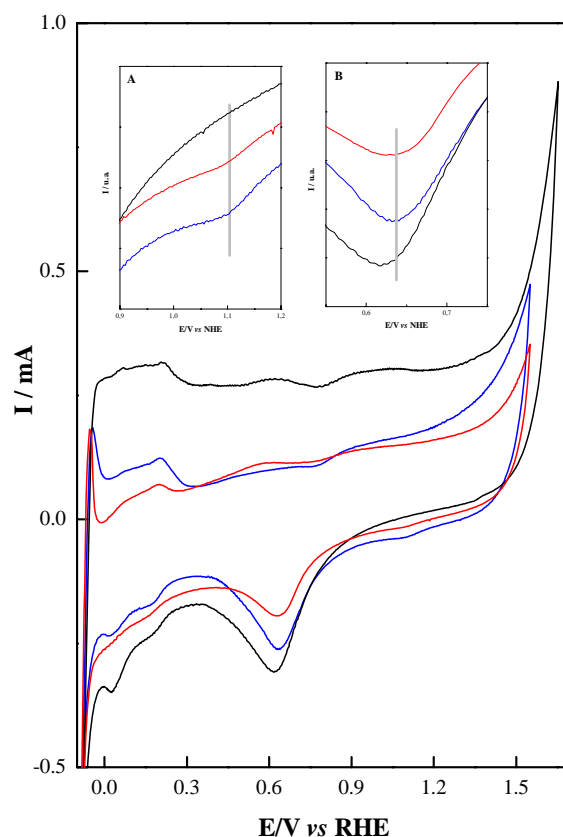


Figura 4.8- VC a 10 mVs^{-1} en H_2SO_4 0.5M de (—) PtAu/C-col, (—) PtAu/C-m y (—) PtAu/C-imp. Magnificación de la zona de reducción de óxidos de Au (A) y de Pt (B)

Por otro lado se observa que todos los catalizadores a excepción del PtAu/C-col presentan un segundo pico de reducción de óxidos (Figura 4.8.A). Esta característica ha sido ya descrita en la literatura para aleaciones PtAu por Möller y colaboradores⁴⁵. La posición de este segundo pico de reducción de óxidos (entre 1 y 1.1 V) es consistente con el obtenido para muestras PtAu aleadas con una relación atómica Pt/Au > 1 . Puede observarse también un pico en la zona de desorción de hidrógeno a -0.09 V en las muestras PtAu/C-m y PtAu/C-imp, el cual puede ser atribuido a la presencia de Pt (110)^{46,47,48,49}. Aunque la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Figura 4.4) reveló que la dirección {111} estaba favorecida en dichos electrodos, esto no excluye la presencia de facetas Pt (110).

Tras activar el electrodo se llevó a cabo el estudio de la reacción de reducción de oxígeno en H_2SO_4 0.5M. Para poder calcular parámetros cinéticos características tales como

el número de electrones implicados en el proceso de reducción o las pendientes de Tafel, el estudio se llevo a cabo rotando el electrodo a velocidades comprendidas entre 500 y 2500 rpm. En todos los casos la velocidad de barrido fue de 1 mVs^{-1} . En la Figura 4.9 se representan las curvas de polarización obtenidas para la muestra PtAu/C-imp. La forma de las curvas es igual para todos los catalizadores, y en éstas se diferencian 3 regiones. En primer lugar se observa la zona de control cinético a potenciales más positivos de 0.8 V, región dominada por la transferencia electrónica. A continuación, entre 0.5 y 0.8 V, se encuentra la zona de control mixto. A potenciales menos positivos de 0.5 V el proceso entra en control difusional. En esta región el proceso está gobernado por la transferencia de materia; el electrodo está tan polarizado que reduce todo el O_2 que le llega. En este punto se alcanza la corriente límite y la curva tiene forma de meseta. Se observa como al aumentar la velocidad de rotación del electrodo de trabajo la corriente límite aumenta, ya que se favorece la difusión del O_2 hacia el electrodo.

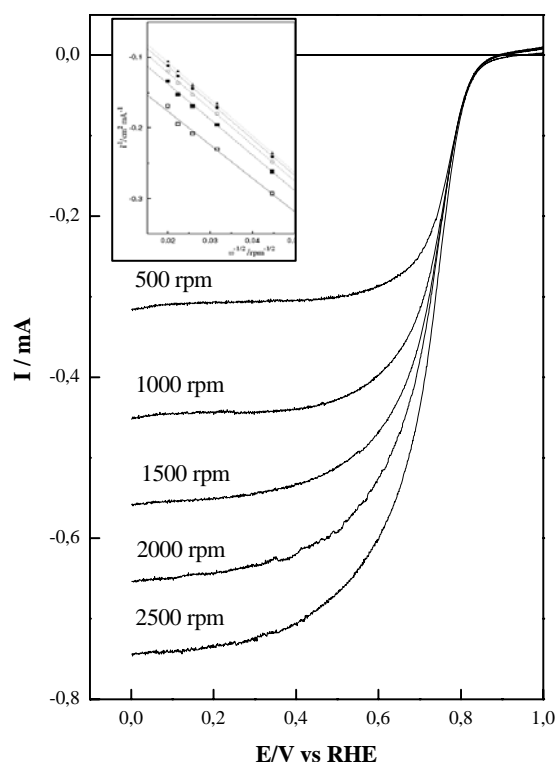


Figura 4.9- VL a 1 mVs^{-1} en H_2SO_4 0.5M y ambiente de O_2 sat. a diferentes velocidades de rotación del catalizador PtAu/C-imp. Inset: Representación Levich-Koutecky (\square) 0.70 V, (\blacksquare) 0.65 V, (\circ) 0.60V, (\bullet) 0.55 V, (\blacktriangle) 0.50 V

En el inset de la Figura 4.9 se representan las curvas de Levich-Koutecky para el catalizador PtAu/C-imp (i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$). Se observa que la inversa de la densidad de corriente

es proporcional a la velocidad de rotación del electrodo $\omega^{-1/2}$, lo cual confirma que la ORR está limitada por la difusión de O_2 . Siguiendo el protocolo descrito en el capítulo 3 (p. 71-74) de la presente Tesis Doctoral, es posible calcular tanto el número de electrones implicados en el proceso de reducción de oxígeno, como el valor de las pendientes de Tafel a alto y bajo sobrepotencial. Dichos valores aparecen listados en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 - Parámetros cinéticos; (a) Inicio de la ORR; (b) BS: Bajo Sobrepotencial AS: Alto Sobrepotencial; (c) electrones implicados en la ORR

Catalizador	E_{ORR} (mV) ^a	Pendientes de Tafel (mV/dec) ^b	n ^c
		BS / AS	
PtAu/C-col	824	67 / 126	4.0
PtAu/C-imp	947	65 / 120	4.0
PtAu/C-m	773	59 / 142	3.5
Pt/C	987	60 / 120	4.0

El número de electrones implicados en el proceso de reducción de oxígeno es cercano a 4, con lo que puede decirse que los catalizadores PtAu/C promueven el camino directo de reducción vía 4 electrones ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$). En la literatura se ha encontrado que el número de electrones implicados en la ORR en medio ácido es de 2.2 y 2.9 para catalizadores Au/C^{19,20} y PtAu/C con relación atómica 1:3⁴⁹, respectivamente. Por lo que en ese caso la ORR transcurre con la formación de H_2O_2 para el Au/C ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$) y vía mecanismo mixto en el PtAu/C 1:3. En el caso de las muestras PtAu/C-col, PtAu/C-m y PtAu/C-imp se esperará obtener la mayor actividad electrocatalítica en la ORR debido a que promocionan la reducción de O_2 vía 4 electrones.

Respecto al valor obtenido de las pendientes de Tafel (Tabla 4.6), en todos los casos se apreció la presencia de dos pendientes a alto y bajo sobrepotencial con valores cercanos a 60 ($2.3 \cdot RT/F$) y 120 $mVdec^{-1}$ ($2 \times 2.3 \cdot RT/F$), respectivamente. Estos valores coinciden con los obtenidos para electrodos policristalinos de Pt y de Pt soportado en carbón Vulcan^{50,51}. Este resultado indica que la presencia de Au en los catalizadores PtAu/C sintetizados no provoca cambios en la cobertura de O_2 en los electrodos. Se puede concluir que el mecanismo de la ORR no se modifica por la presencia de Au. La variación en las pendientes de Tafel refleja la influencia de diferentes isothermas de adsorción en la ORR. En primer lugar, a bajos sobrepotenciales, predomina la isoterma de adsorción de Temkin, mientras que a elevados sobrepotenciales lo hace la de Langmuir⁵². La pendiente a bajos sobrepotenciales corresponde a la región de óxidos de Pt, mientras que dentro de la

zona de altos sobrepotenciales, la superficie de Pt permanece libre de óxidos. Consecuentemente, en ambas regiones existe un cambio significativo en los parámetros de la ORR.

En la Figura 4.10 se representan las curvas de polarización de la ORR a 1mVs^{-1} y 2500 rpm de los catalizadores PtAu/C y del comercial Pt/C.

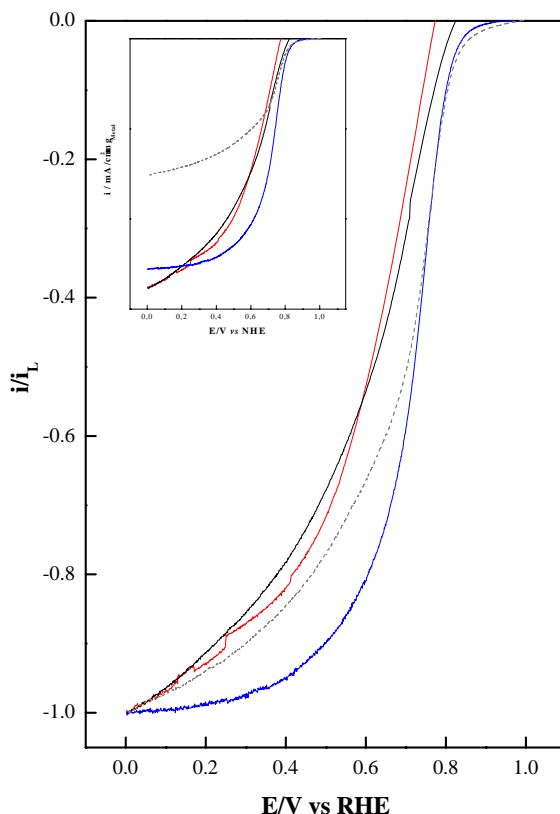


Figura 4.10- VL en O_2 sat. a 2500 rpm y 1mVs^{-1} (H_2SO_4 0.5M) de (—) PtAu/C-col, (—) PtAu/C-m, (—) PtAu/C-imp y (---) Pt/C. Inset: Eje y normalizado ($\text{mA}/\text{cm}^2\text{mg}_{\text{Metal}}$)

En primer lugar se observa que la ORR comienza a potenciales más positivos en la muestra PtAu/C-imp, seguida por PtAu/C-col y PtAu/C-m (valores listados en la Tabla 4.6). La muestra PtAu/C-imp tiene un sobrepotencial de 40 mV respecto a la comercial Pt/C (947 mV *vs* 987 mV). A pesar de esto su comportamiento en todo el rango de polarización es similar al del Pt/C, llegando incluso a obtenerse mayores intensidades de corriente a potenciales menos positivos de 0.7 V. Debe recordarse que la cantidad de Pt depositada sobre los electrodos fue menor para las muestras bimetalicas (Tabla 4.4); los electrodos bimetalicos PtAu contienen 27 μg de Pt, mientras que en el comercial Pt/C se

depositaron $82 \mu\text{g}_{\text{Pt}}$. Para ilustrar mejor esto, en el inset de la Figura 4.10 se representan las curvas de polarización obtenidas pero normalizadas a la cantidad de metal depositada en el electrodo y al área geométrica del mismo (0.071 cm^2). A 0.7 V se obtiene una actividad másica de unos $150 \text{ mAcm}^{-2}\text{mg}^{-1}_{\text{metal}}$ para la muestra PtAu/C-imp, mientras que para el resto se sitúa en torno a los $80 \text{ mAcm}^{-2}\text{mg}^{-1}_{\text{metal}}$. La muestra preparada por el método de impregnación tiene un mejor comportamiento en ORR en todo el rango de polarización que el resto de muestras bimetalicas (mayor densidad de corriente a cualquier potencial).

De acuerdo con Adzic, en medio ácido el Au (111) es apenas activo como electrocatalizador para la ORR. Además, en dicho medio, el Au policristalino es incapaz de suministrar sitios de adsorción para la nucleación de especies OH_{ads} . Dichas especies se generan a partir de la disociación del agua en la superficie de Pt en electrolitos ácidos, y pueden ser consideradas un veneno para la ORR ya que su presencia reduce el número de sitios para la activación del oxígeno vía quimisorción disociativa o ruptura del enlace $\text{O}-\text{O}^{53}$. En la literatura está bien descrito que la actividad en la ORR depende del electrolito empleado, de la orientación de los cristales y del tamaño de partícula^{54,55}; por tanto la ORR es una reacción sensible a la estructura. El mejor comportamiento de la muestra PtAu/C-imp no puede explicarse por efecto del tamaño de partícula ya que la distribución de éstas y la dispersión es similar al presentado por la muestra PtAu/C-m. Tampoco por efecto de las fases cristalinas, ya que en todos los casos se observó una ligera orientación preferencial en la dirección $\{111\}$. Otro factor a considerar es la distancia de enlace Pt-Pt. Se ha propuesto que alejar Pt con metales como el Cr, Co ó Ni reduce la distancia de enlace Pt-Pt⁵⁶. Parece que 2.73 \AA es una distancia Pt-Pt óptima para la ORR. Por ejemplo, se ha encontrado que cuando la distancia Pd-Pd en catalizadores $\text{Pd}_3\text{Fe}/\text{C}$ es de 2.73 \AA la actividad en la ORR se incrementa. No se ha encontrado bibliografía sobre el efecto de aumentar la distancia intermetálica. En el caso de los catalizadores PtAu/C sintetizados en el laboratorio se observa que el mejor comportamiento en la ORR corresponde a la muestra PtAu/C-imp, cuya distancia intermetálica es la mayor de toda la serie, 2.8185 \AA (Tabla 4.2). Por tanto, el mejor comportamiento de la muestra PtAu/C-imp en la ORR puede explicarse teniendo en cuenta dos factores. Por un lado este catalizador es el menos oxofílico de la serie, con lo cual tiene una mayor cantidad de sitios de Pt libres de óxidos disponibles a potenciales más positivos. Por tanto la interacción entre el O_2 y los sitios activos de Pt estará favorecida en la muestra PtAu/C-imp. Por otro lado, como puede deducirse a partir de los datos obtenidos mediante XPS (Tabla 4.3), el contenido de Pt superficial de la muestra PtAu/C-

imp es el mayor de las muestras aleadas (relación atómica Pt/Au = 2.2). Además, la abundancia relativa de especies Pt^0 es mayor en este catalizador. Zhao y colaboradores encontraron una mejora en el uso de Pt en electrocatalizadores PtAu/C que atribuyeron a la obtención de una dispersión apropiada de la fase de Pt sobre el Au más que a un cambio en las propiedades del Pt por la interacción con las nanopartículas de Au. En los catalizadores descritos en este capítulo, se propone que el aumento de la actividad en la ORR de la muestra PtAu/C-imp es debido a la formación de una aleación PtAu, que modifica las propiedades del Pt, disminuyendo su oxofilicidad. Esto provoca una mejora sustancial de la actividad del electrocatalizador.

4.3.3- EFECTO DEL METANOL EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

Con el fin de estudiar si la naturaleza de las muestras PtAu/C sintetizadas en el laboratorio influye en el comportamiento de los catalizadores en la ORR en presencia de metanol, se llevaron a cabo una serie de estudios en el electrodo de disco rotatorio. Se evaluó la influencia de la presencia de metanol en la reacción de reducción de oxígeno con diferentes concentraciones de dicho alcohol (0.01 y 0.1 M).

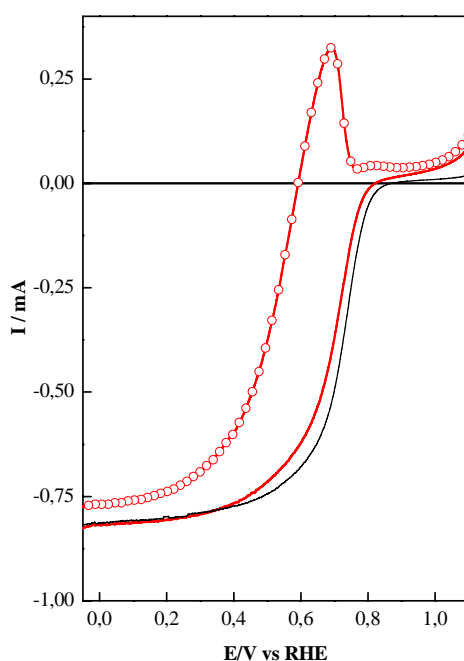


Figura 4.11- VL en O_2 sat. a 2500 rpm y 1 mVs^{-1} (H_2SO_4 0.5M) del catalizador PtAu/C-m

(—) sin metanol, (—) metanol 0.01M (○) metanol 0.1M

En la Figura 4.11 se representa la voltamperometría lineal a 2500 rpm y 1mVs^{-1} del catalizador PtAu/C-m en presencia de O_2 y diferentes concentraciones de metanol. La forma de las curvas es representativa de todas las muestras. Se puede observar como la presencia de metanol produce un sobrepotencial en la ORR a cualquier intensidad de corriente. Cuanto mayor es la concentración de metanol, mayor es el sobrepotencial. Esto refleja la competencia que se produce entre la reacción de reducción de oxígeno y la de oxidación de metanol. La compleja naturaleza de ambas reacciones hace pensar que es improbable que sucedan de forma totalmente independiente. Además, la presencia de O_2 y metanol podría afectar también a los mecanismos de reacción⁵⁷.

En la Figura 4.12 aparecen representadas las curvas de polarización en O_2 de los catalizadores en presencia y ausencia de metanol 0.1M.

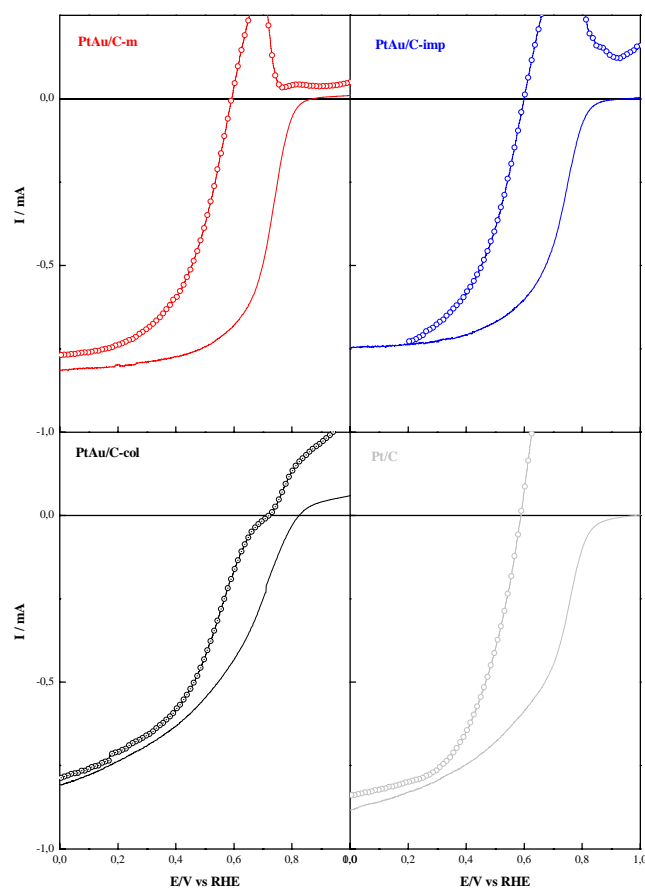


Figura 4.12- VL en O_2 sat. a 2500 rpm y 1mVs^{-1} (H_2SO_4 0.5M)

(—) sin metanol (O) metanol 0.1M

La zona de control difusional se observó a potenciales menos positivos de 0.50 V, haciéndose este valor más negativo cuando el metanol está presente en el medio de

reacción. Este efecto puede ser atribuido al hecho de que una fracción de los sitios activos para la ORR está bloqueada por especies generadas durante la reacción de oxidación parcial de metanol, o por el propio metanol, que permanecen adsorbidos en el electrodo. En realidad la corriente límite depende de la concentración de metanol en el medio, como puede observarse en la Figura 4.11 La formación de especies oxidadas de Au y Pt, PtO y AuO, ocurre a potenciales más positivos de 0.9 V. En realidad tanto la ORR como la MOR están impedidas a esos potenciales, y la respuesta en corriente del voltamperograma es similar a aquella obtenida sin presencia de metanol. Se observa una gran competencia entre la ORR y la MOR en los experimentos llevados a cabo en metanol 0.1M, particularmente en el catalizador comercial Pt/C. Esto se ve claramente en la Figura 4.13, en la cual aparecen representadas las curvas de polarización de los catalizadores en presencia de O₂ y metanol 0.1M. La voltamperometría lineal del Pt/C sin metanol se ha representado como referencia.

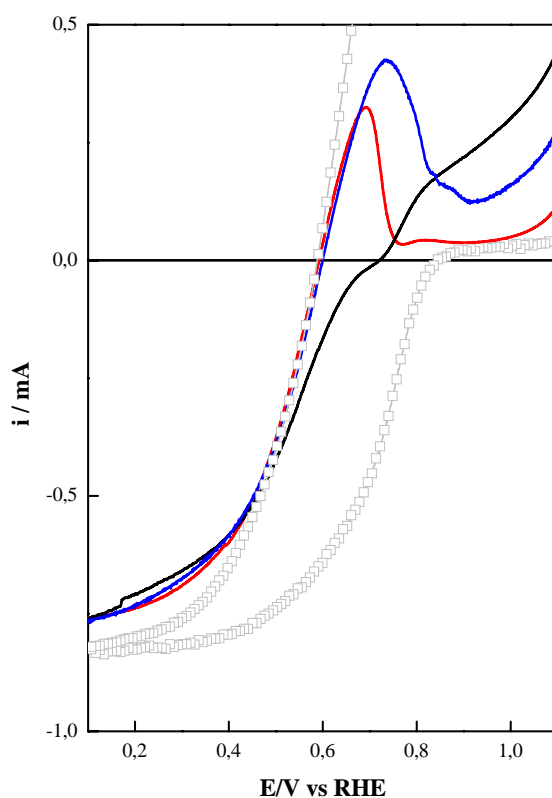


Figura 4.13- VL en O₂ sat. a 2500 rpm y 1 mVs⁻¹ (H₂SO₄ 0.5M + MeOH 0.1M)

(—) PtAu/C-col, (—) PtAu/C-m, (—) PtAu/C-imp y (---) Pt/C

En la ventana de potencial que se encuentra entre 0.45 y 0.9 V, la corriente neta cambia y el comportamiento de los electrodos bimetalicos es diferente al del monometálico de Pt. Cuando la concentración de metanol es de 0.1M, el potencial al cual predomina la

ORR (corriente neta de reducción) se desplaza 0.3 V en el Pt/C, PtAu/C-m y PtAu/C-imp comparado con la ORR en ausencia de metanol del Pt/C (Figura 4.13). El sobrepotencial para el electrodo de PtAu/C-col es sensiblemente menor ($\sim 0.1V$). Este desplazamiento es despreciable para los experimentos llevados a cabo en presencia de metanol 0.01M.

Este resultado pone de manifiesto como la naturaleza del catalizador afecta a la tolerancia al metanol. Si el metanol que llega al cátodo encuentra los sitios apropiados para su adsorción, el perfil de la ORR puede modificarse. En realidad la zona de control mixto se modifica por la presencia de metanol en el cátodo de dos formas: Por un lado el metanol bloquea los sitios de adsorción del O_2 impidiendo la ORR; y por otro, una vez adsorbido, puede oxidarse produciendo la consecuente corriente de oxidación, solapando con la corriente de reducción que debería de obtenerse en el electrodo catódico y modificando la corriente neta del proceso.

Parece que para obtener un catalizador con una buena actividad en la ORR en presencia de metanol, la tolerancia a dicho alcohol es al menos tan importante como su actividad intrínseca en la reacción de reducción de oxígeno. De hecho, el catalizador PtAu/C-col es el menos activo en la ORR en ausencia de metanol (Figura 4.10). Sin embargo, debido a su pobre actividad en la oxidación de metanol, la ORR está menos impedida en presencia de metanol comparado con los otros catalizadores. Este comportamiento está relacionado con la naturaleza de las muestras bimetálicas. Los catalizadores PtAu/C-m y PtAu/C-imp consisten en partículas aleadas con una aparente predominancia de Pt (110) (Figura 4.8). Dicha fase ha sido propuesta como la más activa en la oxidación de metanol⁵⁸. Por otro lado, la presencia de dicha fase no se observa en el catalizador PtAu/C-col, mientras que si se observó la presencia de Pt (111). Ésta es precisamente la cara menos activa en la reacción de oxidación de metanol. Esto, unido a la dilución de los sitios de Pt por la presencia de Au en la muestra PtAu/C-col, podría explicar la baja tendencia hacia la adsorción/oxidación de metanol de dicho catalizador y, por tanto, justificar el comportamiento de éste en presencia de O_2 y CH_3OH . Por tanto debe de llegarse a un compromiso entre actividad en ORR y MOR para desarrollar así catalizadores activos y tolerantes al metanol para cátodos en DMFCs.

4.4- MEDIDA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA

Debido a los buenos resultados que presenta el catalizador PtAu/C-imp en la ORR y el PtAu/C-col en la ORR en presencia de metanol, se ha llevado a cabo la medida de los mismos en monocelda de H_2/O_2 y de Metanol/ O_2 . El protocolo de preparación del conjunto membrana-electrodo (MEA) así como los protocolos de medida vienen detallados en el capítulo 3 de esta memoria (p. 84-86). Se descartó la medida del catalizador PtAu/C-m debido a que tiene el peor comportamiento en la ORR.

En la Figura 4.14 se representan las curvas de polarización y de potencia de los catalizadores PtAu/C-imp y PtAu/C-col. Ambos se han utilizado como cátodos en una monocelda a 80°C alimentada con H_2/O_2 . Como catalizador anódico se empleó Pt/C 40% wt comercial (Johnson Matthey). Las cargas de Pt fueron de 0.3 y 0.6 mg/cm^2_{MEA} para el ánodo y cátodo, respectivamente.

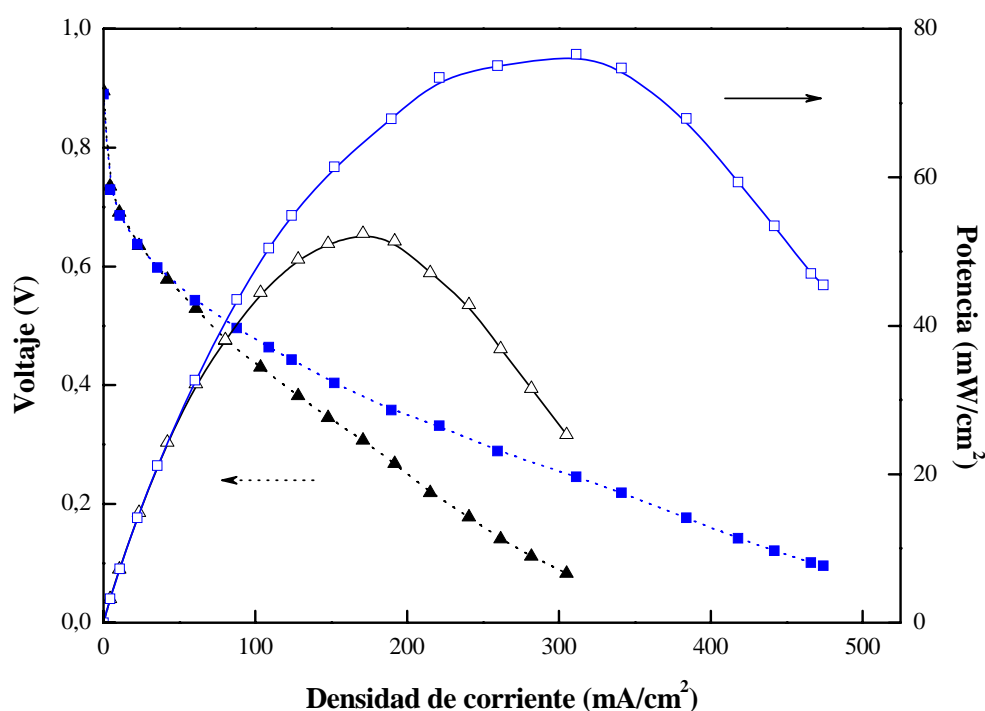


Figura 4.14- Curvas de polarización y de potencia del (□) PtAu/C-imp y (Δ) PtAu/C-col

Tcelda: 80°C. $P_{H_2} = P_{O_2} = 3bar$. Humedad: 70°C. $Q_{O_2} = 200 mlmin^{-1}$ $Q_{H_2} = 100 mlmin^{-1}$

Se observa como la actividad del PtAu/C-imp es muy superior a la del PtAu/C-col. La polarización óhmica es mucho menor en la muestra sintetizada por el método de impregnación, lo que significa que las pérdidas debidas a la resistencia interna del electrolito

al flujo de iones son menores. Para un mismo voltaje, el catalizador PtAu/C-imp alcanza una densidad de corriente unos $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ superior a la del PtAu/C-col. Además, la potencia máxima alcanzada es un 30% mayor en la muestra PtAu/C-imp. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en el estudio de la ORR mediante voltamperometría lineal utilizando la técnica del electrodo de disco rotatorio (Figura 4.10).

Cuando la medida se lleva a cabo en una monocelda alimentada con Metanol/ O_2 la situación cambia. Como se ha demostrado en los apartados anteriores, para que un catalizador sea bueno como cátodo para una DMFC, tan importante es la actividad del mismo en la propia ORR como su tolerancia al metanol. Como se vio en la Figura 4.10, el catalizador PtAu/C-imp tenía el mejor comportamiento en la ORR, mientras que cuando se estudió la actividad en la reducción de oxígeno en presencia de metanol era la muestra PtAu/C-col la que mejor se comportaba (Figura 4.13).

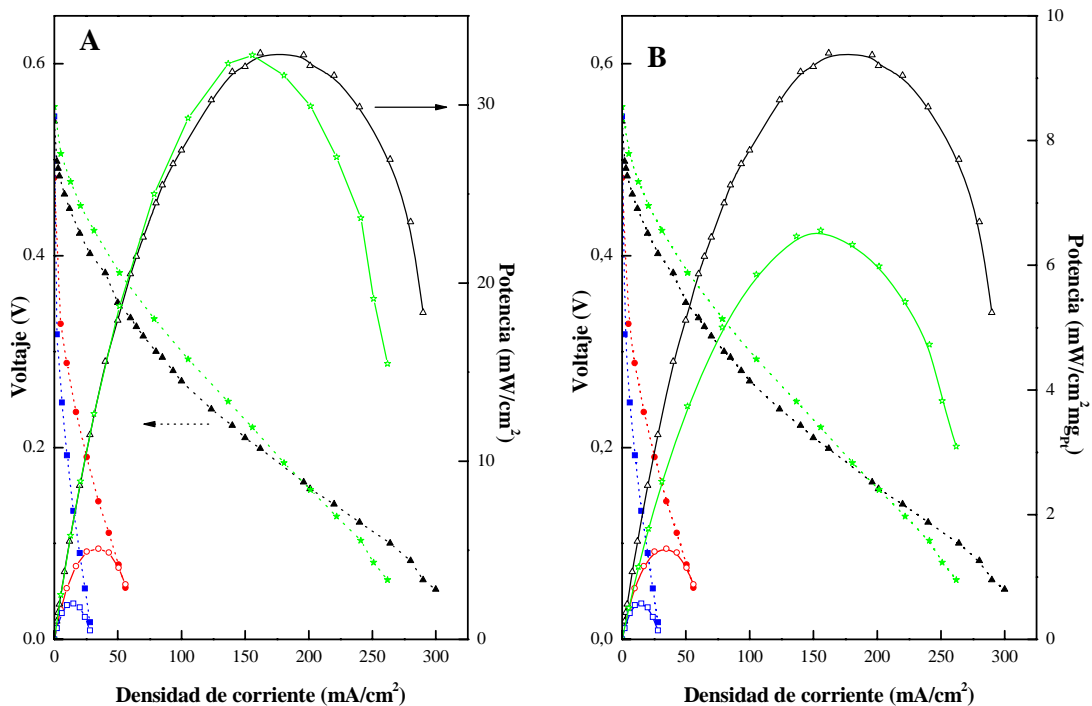


Figura 4.15- Curvas de polarización y de potencia del (○) PtAu/C-m, (□) PtAu/C-imp, (Δ) PtAu/C-col y (★) Pt/C. (B) Densidad de potencia normalizada a cantidad de Pt
Tcelda: 100°C . $\text{P}_{\text{O}_2} = 3\text{bar}$. $\text{Q}_{\text{O}_2} = 200 \text{ mlmin}^{-1}$ $\text{Q}_{\text{MeOH}} = 5 \text{ mlmin}^{-1}$

En la Figura 4.15 se representan las curvas de polarización y de potencia de las tres muestras PtAu/C sintetizadas. Para comparar se ha medido también la actividad de un catalizador comercial Pt/C. Se utilizó metanol con una concentración 2M y un flujo de 3 y

5 ml·min⁻¹, y la temperatura de la celda se mantuvo en 90 y 100°C. Las medidas de los catalizadores llevadas a cabo a ambos flujos y temperaturas de celda tuvieron la misma tendencia. Los resultados que se muestran en la Figura 4.15 corresponden a 100°C y 5 ml·min⁻¹ de metanol. Como ánodo se empleó PtRu/C comercial (30% wt. Pt:Ru 1:1, Johnson Matthey). La carga de Pt fue de 1 mg/cm²_{MEA} en el ánodo, y 0.7 y 1 mg/cm²_{MEA} en el cátodo para las muestras PtAu/C y Pt/C comercial, respectivamente. Nótese que en la Figura 4.15.B la potencia está normalizada a la carga de Pt. Se observa que la curva de polarización del Pt/C es similar a la obtenida para el PtAu/C-col.

Una característica interesante es que el comportamiento del catalizador Pt/C es mejor que el del PtAu/C-col hasta aproximadamente 180 mV. A partir de este voltaje, el transporte másico de oxígeno toma el control del proceso en la monocelda. Consecuentemente, en el cátodo, la competición entre el O₂ y el metanol por los sitios activos de Pt es mayor. A partir de ese momento la adsorción de metanol en el catalizador PtAu/C-col está impedida, al menos en cierta medida, y la reacción de reducción de oxígeno no está severamente afectada. Por tanto, a partir de esos valores del potencial, la curva de polarización del catalizador PtAu/C-col tiene un mejor comportamiento que la del Pt/C. Como cabía esperar tras medir los catalizadores en ORR en presencia de metanol (Figura 4.13), el resto de muestras bimetalicas (PtAu/C-imp y PtAu/C-m) presentan una baja actividad en todo el rango de polarización.

A la vista de estos resultados, puede decirse que el catalizador PtAu/C-col es el que peor comportamiento tiene para la reacción de reducción de oxígeno, al menos en ausencia de metanol. Sin embargo, cuando existe metanol en el medio de reacción, los catalizadores PtAu/C-imp y PtAu/C-m oxidan metanol en mayor medida que el PtAu/C-col cuando se utilizan como electrodos catódicos. Este resultado sugiere que la presencia de PtAu aleado no presenta ninguna ventaja sobre los catalizadores de Pt/C en presencia de metanol. Es necesario enfatizar que los catalizadores bimetalicos tenían una menor cantidad de Pt que el Pt/C. Por este motivo se normalizó la potencia a la cantidad de Pt contenida en cada electrodo (Figura 4.15.B). Puede verse como la potencia es mayor en el catalizador PtAu/C-col en términos de mW·cm⁻² por mg de Pt. Como era de esperar de los resultados obtenidos en voltamperometría lineal en O₂ y presencia de metanol (Figura 4.13), los catalizadores PtAu/C-m y PtAu/C-imp no son ni tolerantes al metanol ni buenos para la ORR en celdas tipo DMFC.

4.5- CONCLUSIONES PARCIALES

✓ **El método de síntesis condiciona las propiedades finales del material.** La síntesis de electrocatalizadores mediante los métodos de microemulsión e impregnación permite obtener aleaciones de PtAu, mientras que mediante el método coloidal se forman fases separadas de Pt y Au.

✓ **El factor clave en la síntesis de nanopartículas de PtAu es la nucleación de los iones de Pt y Au,** que puede producirse de forma conjunta (microemulsión e impregnación) o separada (coloidal).

✓ **La oxofilicidad de los electrocatalizadores condiciona su actividad en la reacción de reducción de oxígeno.** El catalizador preparado por el método de impregnación fue el menos oxofílico de la serie, presentando un mejor comportamiento en la ORR.

✓ **La tolerancia al metanol del electrocatalizador es al menos tan importante como su actividad intrínseca en la ORR.** En presencia de O₂ y a potenciales más positivos de 0.6 V, el catalizador PtAu/C-col provoca una inhibición de la reacción de oxidación de metanol.

4.6- BIBLIOGRAFÍA

¹ M.S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka. *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1792.

² N. Pradhan, A. Pal, T. Pal. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 196 (2002) 247.

³ S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Bruckner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Calus. *Catal. Today* 72 (2002) 63.

⁴ M. Haruta, M. Date. *Appl. Catal. A: Gen.* 222 (2001) 427.

⁵ A.D. Sarkar, B.C. Khanra. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 299 (2005) 25.

⁶ J. Luo, Y. Lou, M.M. Maye, C.-J. Zhong, M. Hepel. *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 172.

⁷ D. Zhao, B.-Q. Xu. *Angew. Chem.* 45 (2006) 4955.

⁸ M. Morita, Y. Iwanaga, Y. Matsuda. *Electrochim. Acta* 36 (1991) 947.

⁹ L. Yang, W. Yang, Q. Cai. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 16613.

¹⁰ J.W. Johnson, S.C. Lai, W.J. James. *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1763.

¹¹ J. Stelmach, R. Holze, M.B. Brzezinska. *J. Electroanal. Chem.* 377 (1994) 241.

¹² J.B. Xu, T.S. Zhao, Z.X. Liang. *J. Power Sources* 185 (2008) 857.

¹³ I.S. Park, K.S. Lee, J.H. Choi, H.Y. Park, Y.E. Sung. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 19126.

-
- ¹⁴ M.S. El-Deab, T. Ohsaka. *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1365.
- ¹⁵ M.I. Awad, M.S. El-Deab, T. Ohsaka. *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B810.
- ¹⁶ N.M. Markovic, I.M. Tidewell, P.N. Ross. *Langmuir* 10 (1994) 1.
- ¹⁷ M.S. El-Deab, K. Arihara, T. Ohsaka. *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) E213.
- ¹⁸ J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14078.
- ¹⁹ M. Bron. *J. Electroanal. Chem.* 624 (2008) 64.
- ²⁰ M.M. Maye, N.N. Kariuki, J. Luo, L. Han, P. Njoki, L. Wang, Y. Lin, H.R. Naslund, C.-J. Zhong. *Gold Bull.* 37 (2004) 217.
- ²¹ H.C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, H.J. Dai. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9058.
- ²² R.Y. Zhang, X.M. Wang. *Chem. Mater.* 19 (2007) 976.
- ²³ Y. Shia, R. Yang, P.K. Yuet. *Carbon* 47 (2009) 1146.
- ²⁴ J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R.R. Adzic. *Science* 315 (2007) 220.
- ²⁵ J.L. Fernández, D.A. Walsh, A.J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 357.
- ²⁶ P. Villars, L.D. Calvert. "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases". ASM: Materials Park, OH, 1991.
- ²⁷ C. Mihut, C. Descrome, D. Duprez, M.D. Amiridis. *J. Catal.* 212 (2003) 125.
- ²⁸ H. Lang, S. Maldonado, K.J. Stevenson, B.D. Chandler. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1249.
- ²⁹ J. Luo, M.M. Maye, V. Petkov, N.N. Kariuki, L. Wang, P. Njoki, D. Mott, Y. Lin, Ch-J. Zhong. *J. Chem. Mater.* 17 (2005) 3086.
- ³⁰ B.D. Chandler, L.I. Rubenstein, L.H. Pignolet. *J. Mol. Catal. A* 133 (1998) 267.
- ³¹ H.E. Swanson, E. Tatge. *Natl. Bur. Std. Circ. (U.S.)* 359 (1953) 1.
- ³² J.L. Gómez de la Fuente, S. Rojas, M.V. Martínez-Huerta, P. Terreros, M.A. Peña, J.L.G. Fierro. *Carbon* 44 (2006) 1919.
- ³³ Y. Sohn, D. Pradham, A. Radi, K.T. Leung. *Langmuir* 25 (2009) 9557.
- ³⁴ C. Berg, H.J. Venvik, F. Strisland, A. Ramstad, A. Borg. *Surf. Sci.* 409 (1998) 1.
- ³⁵ S. Eriksson, U. Nylen, S. Rojas, M. Boutonnet. *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004) 207.
- ³⁶ M. Lade, H. Mays, J. Schmidt, R. Willumeit, R. Schomäcker. *Colloids Surf. A* 163 (2000) 3.
- ³⁷ J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, R. Manoharan, A. Weeks. *Electrochim. Acta* 35 (1990) 199.
- ³⁸ L. Jiao, R. Regalbato. *J. Catal.* 260 (2008) 329.
- ³⁹ M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo. *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 395.

-
- ⁴⁰ J.A. Cuesta, R.P. Sear. *Eur. Phys. J. B.* 8 (1999) 233.
- ⁴¹ S. Rojas, F.J. García-García, S. Järas, M.V. Martínez-Huerta, J.L.G. Fierro, M. Boutonnet. *Appl. Catal. A* 285 (2005) 24.
- ⁴² S.A.M. Silva, J. Perez, R.M. Torresi, C.A. Luengo, E. Ticianelli. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3565.
- ⁴³ K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1443.
- ⁴⁴ P. Hernández-Fernández, S. Rojas, P. Ocón, J.L. Gómez de la Fuente, P. Terreros, M.A. Peña, J.L.G. Fierro. *Appl. Catal. B* 177 (2007) 19.
- ⁴⁵ H. Möller, P.C. Pistorius. *J. Electroanal. Chem.* 570 (2004) 243.
- ⁴⁶ T. Iwasita. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.
- ⁴⁷ E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurao, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E.S. Smotkin, T.E. Mallouk. *Science* 280 (1998) 1735.
- ⁴⁸ R.X. Liu, E.S. Smotkin. *J. Electroanal. Chem.* 535 (2002) 49.
- ⁴⁹ J. Luo, P.N. Njoki, Y. Lin, L. Wang, Ch. Zhong. *J. Electrochem. Commun.* 8 (2006) 581
- ⁵⁰ U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, J. Electroanal. Chem. 495 (2001) 134.
- ⁵¹ R. Adzic. In "Electrocatalysis". J. Lipkowsky, P.N. Ross, eds. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1998.
- ⁵² A. Damjanovic, M.A. Genshaw. *Electrochim. Acta* 15 (1970) 1281.
- ⁵³ M. Teliska, V.S. Murthi, S. Mukerjee, D.E. Ramaker. *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2159.
- ⁵⁴ N.M. Markovic, V. Radmilovic, P.N. Ross Jr. In "Catalysis and Electrocatalysis at nanoparticles surfaces". A. Wieckowski, E. Savinova, C.G. Vayenas, eds. Marcel Dekker, Inc: New York, 2003.
- ⁵⁵ M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Bilzanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6819.
- ⁵⁶ S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, J. McBreen. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1409.
- ⁵⁷ L. Comenares, Z. Jusys, R.J. Behm. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1273.
- ⁵⁸ J. Prabhuram, T.S. Zhao, Z.K. Tang, R. Chen, Z.X. Liang. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5245.

5- CATALIZADORES Pt y PtCo SOPORTADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE

5.1- ESTADO DEL ARTE	121
5.2- CARACTERIZACIÓN DE LOS MWCNTs	124
5.3- CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN MWCNTs	130
5.3.1- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	130
5.3.2- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	137
5.3.2.1- Determinación del área activa	137
5.3.2.2- Reacción de Reducción de Oxígeno	139
5.3.2.3- Efecto del metanol en la Reacción de Reducción de Oxígeno	142
5.3.3- MEDIDA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA	144
5.4- CATALIZADORES DE PtCo SOPORTADOS EN MWCNTs	146
5.4.1- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	146
5.4.2- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	152
5.4.2.1- Determinación del área activa	152
5.4.2.2- Reacción de Reducción de Oxígeno	154
5.4.2.3- Efecto del metanol en la Reacción de Reducción de Oxígeno	157
5.4.3- MEDIDA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA ...	158
5.5- CONCLUSIONES PARCIALES	159
5.6- BIBLIOGRAFÍA	160

5- CATALIZADORES Pt y PtCo SOPORTADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE

En este capítulo se describen y discuten los resultados relativos a los electrocatalizadores soportados sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Como ya se comentó en el capítulo 3 de esta memoria (p. 49-54), se sintetizaron catalizadores Pt y PtCo sobre MWCNTs funcionalizados mediante dos metodologías. Se siguió un tratamiento fuerte de oxidación (CNT-ST) y otro medio (CNT-MT). El método de síntesis empleado fue el de los polioles. Alícuotas de los cuatro catalizadores preparados fueron sometidos a un tratamiento térmico de reducción entre 25 y 875°C bajo un flujo de H₂/Ar (10% wt H₂). Previamente a este tratamiento térmico de reducción, las muestras fueron sometidas a un secado en He a 200°C durante 30 minutos.

Los catalizadores que se discuten en este capítulo se enumeran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1- Catalizadores sintetizados

Catalizador	Composición nominal (%wt)	Relación atómica nominal (%at)	Tratamiento soporte	Tratamiento térmico
Pt/CNT-ST	40	---	Fuerte	No
Pt/CNT-MT	40	---	Medio	No
PtCo/CNT-ST	40	1:1	Fuerte	No
PtCo/CNT-MT	40	1:1	Medio	No
Pt/CNT-ST-875	40	---	Fuerte	Si
Pt/CNT-MT-875	40	---	Medio	Si
PtCo/CNT-ST-875	40	1:1	Fuerte	Si
PtCo/CNT-MT-875	40	1:1	Medio	Si

5.1- ESTADO DEL ARTE

El carbón es el elemento más versátil de la tabla periódica debido al tipo, fortaleza y número de enlaces que puede formar con multitud de elementos diferentes. La diversidad de enlaces y sus correspondientes geometrías permiten la existencia de isómeros estructurales, geométricos y enantiómeros. Las propiedades del carbón son consecuencia directa de la disposición de sus electrones alrededor del núcleo del átomo. El carbón en fase sólida puede existir en tres formas alotrópicas diferentes: Grafito, diamante y fullereno.

Los fullerenos consisten en una familia esférica o cilíndrica de moléculas con todos sus átomos de carbono sp² hibridados. Fueron descubiertos en 1985 por Smalley y

colaboradores¹. C_{60} fue el primer fullereno hallado. Esta molécula con forma icosaédrica está formada por 60 átomos de carbono enlazados en pentágonos y hexágonos. Los átomos de carbono tienen una hibridación sp^2 y, en contraste con el grafito, no están dispuestos en un plano. Esto le confiere nuevas propiedades. Cinco años más tarde, en 1990, Smalley² propuso la existencia de un fullereno tubular formado por la elongación de la molécula C_{60} . En 1991, Iijima procesó la imagen de nanotubos de carbono de pared múltiple gracias a la ayuda de un microscopio electrónico de transmisión³. Dos años después de esta observación, Iijima y colaboradores⁴ y Bethune y colaboradores⁵ observaron simultánea e independientemente nanotubos de carbono de pared simple.

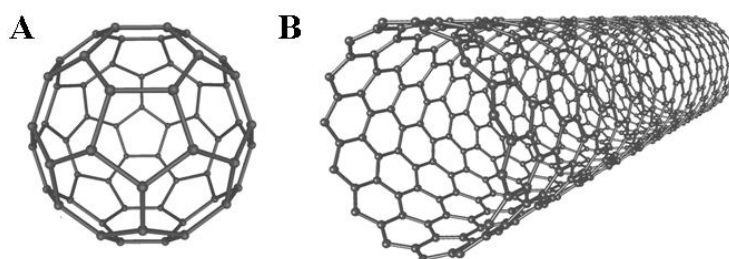


Figura 5.1- Fullereno C_{60} (A) y nanotubo de carbono de pared simple (B)

Los nanotubos de carbono son hojas de grafeno enrolladas de forma concéntrica con un elevado número de quiralidades. Las estructuras que sólo poseen un cilindro son conocidas como nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), mientras que los nanotubos de pared múltiple (MWCNT) poseen dos o más cilindros concéntricos⁶. El diámetro de los tubos internos es del orden de unos pocos nanómetros, mientras que el exterior de los tubos puede ser tan largo como 10-30 nm⁷. Los nanotubos de carbono no se encuentran de forma natural, sin embargo pueden fabricarse utilizando diferentes métodos. Algunos de éstos están basados en la sublimación del carbón bajo atmósfera inerte (proceso de descarga del arco eléctrico, método de vaporización láser, técnica solar), mientras que otros métodos químicos como la descomposición catalítica de hidrocarburos, electrolisis ó pirólisis a baja temperatura^{6,8} también son usados en la síntesis de estos materiales.

En la actualidad, los nanotubos de carbono son materiales muy atractivos debido a sus extraordinarias propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas^{9,10} lo cual les convierte en materiales muy útiles para aplicaciones en dispositivos electrónicos, catálisis, sensores, dispositivos de emisión de campo y de almacenamiento de hidrógeno^{11,12}, entre otras.

Dentro del campo de la electrocatálisis, para aplicaciones en pilas de combustible tipo PEM, dispersar Pt sobre un soporte adecuado puede maximizar la fracción de partículas metálicas (sitios activos) expuesta a los reactivos mientras se disminuye la cantidad total de metal empleado¹³. Por tanto, dentro de este contexto, el papel que juega el soporte es fundamental ya que puede determinar la dispersión y estabilidad de los cristales metálicos, las propiedades electrónicas de los electrocatalizadores, el grado de aleación en catalizadores bimetálicos y la resistencia a la transferencia de masa y la resistencia óhmica de la capa catalítica. En cualquier caso, un soporte adecuado para este tipo de aplicaciones debe de presentar una elevada conductividad electrónica para facilitar las reacciones electroquímicas, un área específica suficiente para poder depositar elevadas cargas metálicas sobre su superficie (ocasionalmente, hasta un 60% wt), y una adecuada distribución de tamaño de poro (elevada concentración de mesoporos). Hasta ahora, materiales de base carbono, como el negro de carbón, eran los únicos que cumplían estos requerimientos. En la actualidad, se están estudiando sistemas con otros soportes que cumplen estos requisitos, como son los polímeros conductores^{14,15,16,17}, TiO_2 ^{18,19} o nanotubos de carbono.

Cuando se utilizan nanotubos de carbono como soporte catalítico, se espera conseguir una mejora en la conductividad y en la transferencia de carga en la interfase electrónica comparado con soportes clásicos como negro de carbón²⁰. Se ha logrado un aumento significativo en la actividad de electrocatalizadores de Pt en la reacción de reducción de oxígeno al depositar las nanopartículas de Pt sobre nanotubos de carbono de pared simple²¹. La mayor parte de estudios publicados en la literatura se han llevado a cabo con SWCNTs. El precio de éstos es prohibitivo para aplicaciones como soporte de catalizadores en pilas de combustible. En este sentido, los MWCNTs se presentan como una opción económicamente más razonable (precio hasta un 84% inferior)²². Por otro lado, debido a la carencia de grupos funcionales en su superficie, los electrocatalizadores sintetizados con CNTs incorporan cargas metálicas relativamente bajas, $\leq 20\%$ wt^{23,24,25,26}. Este valor es muy pequeño para aplicaciones en pilas de combustible. Es posible depositar más carga metálica utilizando rutas sintéticas más complejas, como la irradiación intermitente con microondas²⁷ ó la creación de grupos tioles en su superficie²⁸. Además, cuando se utilizan nanotubos de carbono sin funcionalizar como soporte, se produce una aglomeración de las nanopartículas metálicas²⁹.

Debido a que los CNTs son químicamente inertes, es necesario hacer ciertas modificaciones para poder incorporar nanopartículas metálicas en su estructura. Entre la gran variedad de técnicas existentes, la oxidación es probablemente el método más

empleado. Esta técnica permite, además de eliminar impurezas amorfas, crear grupos funcionales sobre la superficie del carbón que en principio deberían favorecer el anclaje de las nanopartículas metálicas³⁰. Se espera que el tratamiento químico de los CNTs produzca mas sitios para el anclaje de los metales, evitando los problemas de aglomeración a la vez que permita incorporar elevadas cargas metálicas en la superficie de los nanotubos.

5.2- CARACTERIZACIÓN DE LOS MWCNTs

Se ha llevado a cabo una exhaustiva caracterización físico-química de los nanotubos de carbono funcionalizados mediante las metodologías explicadas en el capítulo 3 de esta memoria.

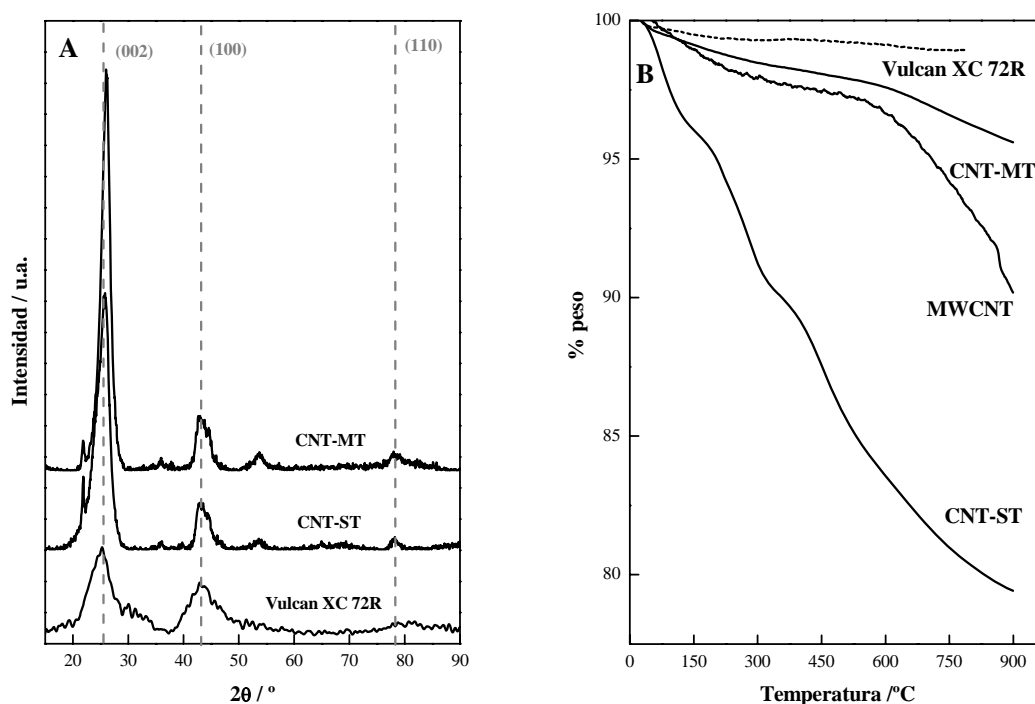


Figura 5.2- (A) Difractogramas de rayos X y (B) Perfiles TGA en N_2 del negro de humo y de los CNTs

En la Figura 5.2.A se muestran los difractogramas de los CNTs funcionalizados. Para poder comparar, también se representa el difractograma obtenido para el Vulcan XC 72R. En todos los casos se observaron picos de difracción a valores 2θ de 25°, 43.3° y 79.6° producidos por los planos de grafito hexagonal (002), (100) y (110), respectivamente³¹. El pico de difracción correspondiente a la familia de planos (002) es muy intenso en el caso de los nanotubos, lo que sugiere que dichos soportes están altamente grafitizados³².

Se ha descrito en bibliografía que la mayor parte de los grupos oxigenados de los soportes carbonosos pueden extraerse de su superficie calentando en gas inerte entre 200 y 1000°C. Una semi-cuantificación de dichas especies se ha realizado mediante TGA. Los perfiles de los análisis termogravimétricos de los diferentes soportes carbonosos que se han llevado a cabo en atmósfera inerte de N₂ se muestran en la Figura 5.2.B. Se observa una mayor pérdida de peso en CNT-ST comparado con CNT-MT (20% *vs* 4%). Esto refleja la presencia de una mayor cantidad de grupos funcionales en la superficie de los CNT-ST, de acuerdo con la mayor fortaleza del tratamiento de oxidación. La pérdida de peso de los nanotubos sin tratar (MWCNT) es ligeramente superior a la de CNT-MT. Esto puede ser atribuido a que existe una cantidad similar de grupos funcionales en la superficie de ambos soportes debido a que el tratamiento medio de oxidación principalmente purifica el soporte en vez de funcionalizarlo. En la Tabla 5.2 se muestran los valores de área específica superficial BET de los diferentes soportes. El área BET de los CNT-ST es menor que la de los MWCNT, lo cual probablemente es debido a que los grupos funcionales incorporados bloquean los poros de su superficie. El área específica de los CNT-MT es la mayor de la serie. Como ya se ha comentado, el tratamiento medio de oxidación principalmente purifica el soporte, por lo que el área BET aumenta debido la suma de dos factores: la menor cantidad de grupos funcionales incorporados y la elevada eliminación de impurezas. Esta observación está de acuerdo con la hecha por Wang y colaboradores³³, quienes constataron un aumento en el valor del área BET en carbones activos tratados con HCl, HF y HNO₃ debido a la eliminación de sus constituyentes inorgánicos. Por otra lado, Li y colaboradores también observaron un aumento del 20% en el área BET de MWCNT debido a la eliminación de nanopartículas e impurezas de carbón tras tratamiento en mezcla sulfonítrica.

Tabla 5.2- Caracterización de los MWCNTs (a) relación atómica determinada mediante XPS

Soporte	BET (m ² /g)	O/C ^a
MWCNT	145	0.013
CNT-MT	174	0.024
CNT-ST	93	0.167

La pureza de los nanotubos de carbono utilizados en esta Tesis Doctoral fue del 90%. Comparando la micrografía obtenida para los nanotubos sin tratar con la de los nanotubos funcionalizados por el método de mayor fortaleza, se aprecia la drástica disminución de impurezas tras el tratamiento de oxidación (Figura 5.3).

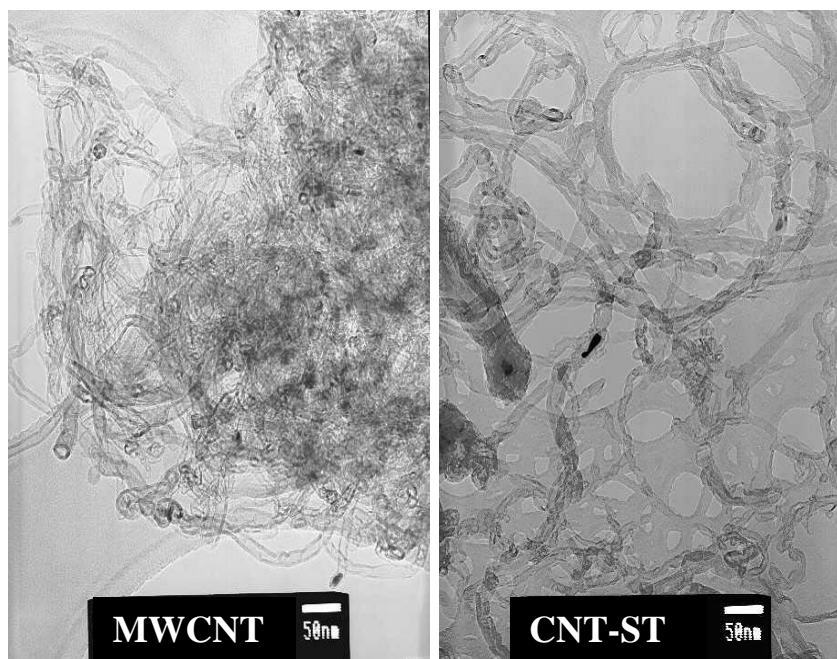


Figura 5.3- Micrografías obtenidas por TEM de MWCNT y CNT-ST

El % de microporosidad de los soportes es del 19% para los CNT-MT y del 7% para los CNT-ST. Puede verse que la microporosidad disminuye con la fortaleza del tratamiento de funcionalización. La presencia de microporos en soportes de carbón limita la actividad de los nanopartículas que se sitúan en dichos carbones debido, entre otras cosas, a que se dificulta el acceso a los mismos o a la baja conectividad entre ellos³⁴. En carbones mesoporosos, las nanopartículas metálicas se distribuyen y soportan en este tipo de poros resultando en una mejor dispersión respecto a carbones tradicionales. El soporte CNT-ST tiene un menor contenido en microporos, con lo cual se espera que la dispersión de las nanopartículas metálicas que se depositen sobre él sea mayor.

La determinación de la fortaleza de de los grupos oxigenados de la superficie de los nanotubos de carbono fue llevada a cabo mediante el análisis de los gases desprendidos por espectrometría de masas (EGA-MS). En la Figura 5.4.A. se representan los perfiles de desorción en atmósfera inerte del CO ($m/z = 28$) y del CO₂ ($m/z = 44$) de las diferentes muestras de nanotubos. Se ha comprobado que los grupos más ácidos (ácidos carboxílicos, lactonas, grupos anhídros, etc.) evolucionan a CO₂ a bajas temperaturas, mientras que los grupos menos ácidos (quinonas, hidroquinonas, éteres, grupos carbonilo, fenoles, etc.) lo hacen a CO a altas temperaturas^{35,36}. En el espectro correspondiente a CNT-ST aparece un gran pico de CO₂ correspondiente a la evolución de ácidos carboxílicos a bajas

temperaturas (150-300°C), y otro correspondiente a grupos anhídrido y lactonas a temperaturas más altas (400-500°C). También se puede observar un pico de CO entre 400 y 900°C correspondiente a la evolución de fenoles, éteres y carbonilos. Los soportes CNT-MT y MWCNT tienen un perfil de desorción similar. En ambas muestras aparece un pico ancho de CO que indica la presencia de fenoles, éteres y grupos carbonilo en su superficie. El área bajo esta curva de CO es menor en CNT-MT y MWCNT comparada con la de CNT-ST, lo cual corresponde a un mayor número de grupos funcionales en este último caso.

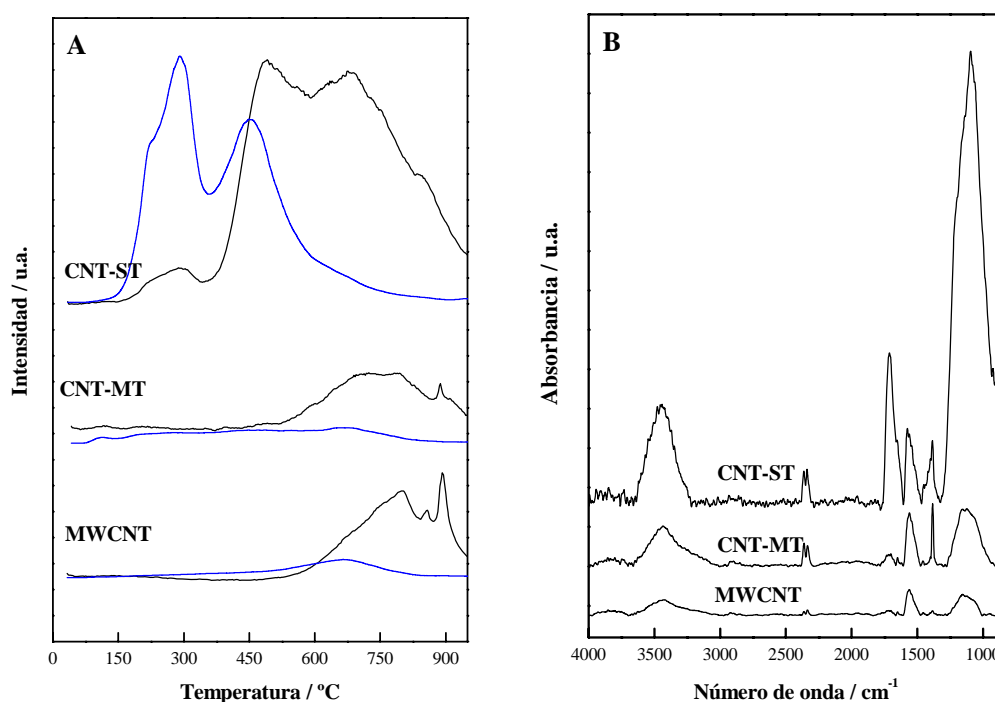


Figura 5.4- (A) Perfil EGA-MS y (B) espectros FTIR de los soportes. (—) CO (—) CO₂

Una asignación más precisa de los grupos funcionales creados en la superficie de los nanotubos se ha llevado a cabo mediante espectroscopia FTIR (Figura 5.4.B). La asignación de las bandas infrarrojas hecha en esta Tesis Doctoral está basada en asignaciones previas encontradas en la literatura^{37,38,39,40,41}. De este modo puede decirse que la ancha banda situada entre 3700 y 3000 cm⁻¹ corresponde a la vibración elástica del enlace O-H, que indica la presencia de agua quimisorbida. La asimetría de esa banda hacia menores frecuencias de infrarrojo se atribuye a la existencia de enlaces fuertes de hidrógeno. La banda de absorción a 1710 cm⁻¹ se debe a la presencia de estructuras saturadas de ácido carboxílico, éter o α -lactona. La intensidad de esta banda es mucho

mayor en CNT-ST que en CNT-MT. A 1570 cm^{-1} aparece un pico que corresponde a vibraciones elásticas de grupos con elevada conjugación C=O (quinona) y a la vibración de estructuras aromáticas presentes por el elevado carácter grafitico de los nanotubos de carbono. La vibración de estructuras O-CO-CH₃ y CO-CH₃ queda patente por la banda de absorción localizada a 1380 cm^{-1} . Se observa también la presencia de grupos nitrogenados en los nanotubos funcionalizados debido al tratamiento con mezcla sulfonítrica (bandas IR a 1560 y 1385 cm^{-1}). Por último, la banda de absorción localizada entre 1300 y 850 cm^{-1} es atribuible a la deformación de enlaces O-H y a la tensión del enlace C-OH, lo que indica la presencia de grupos alcoholes y fenoles. Esta banda también puede corresponder a vibraciones elásticas de enlaces C-O-C y C-O en éteres con estructura de lactona y grupos carboxílicos. Los espectros FTIR revelan que la elevada molaridad de la mezcla sulfonítrica usada en el tratamiento fuerte (ST) de los nanotubos junto con la mayor temperatura y tiempo del mismo comparado con el tratamiento medio (MT) produce una mayor cantidad de grupos funcionales en la superficie del soporte.

Para completar el estudio de caracterización de los nanotubos de carbono, se ha realizado un análisis de los niveles internos de los electrones del C 1s, O 1s y S 2p por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

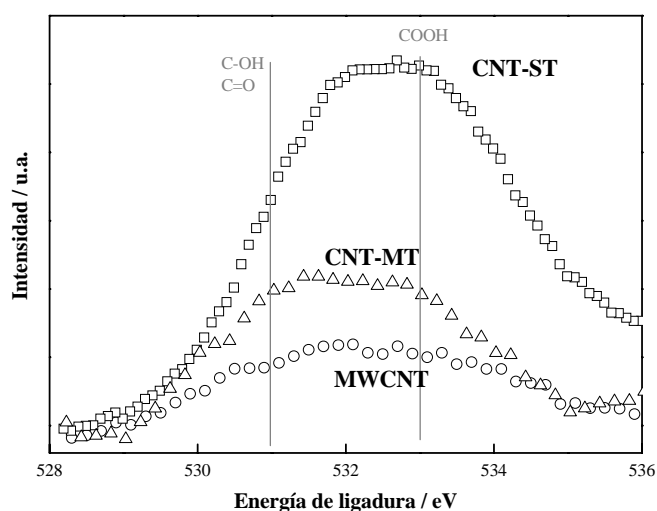


Figura 5.5- Espectros O 1s de los soportes

La presencia de S no fue detectada en la superficie de los soportes. Los espectros del C 1s fueron similares en todos los casos. El espectro más relevante fue el correspondiente al O 1s, el cual se muestra en la Figura 5.5. Éste se deconvolucionó en dos componentes: una a 531 eV correspondiente a grupos C-OH y C=O, y otra a 533 eV

atribuible a COOH^{42} . La forma del espectro del O 1s de los CNT-ST en el lado de altas energías de ligadura revela la presencia de componentes muy oxidados con configuraciones tipo ácido y doble enlace, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos hasta ahora. Esto indica que los electrones del oxígeno están fuertemente enlazados a la superficie del carbón en CNT-ST. La relación atómica superficial O/C (Tabla 5.2, p.125) aumenta según: $\text{CNT-ST} \gg \text{CNT-MT} > \text{MWCNT}$. Los resultados obtenidos mediante XPS confirman que la cantidad de grupos creados en la superficie de los nanotubos de carbono puede controlarse mediante la naturaleza del tratamiento de oxidación.

Por último, se ha llevado a cabo un estudio electroquímico mediante voltamperometría cíclica de los nanotubos funcionalizados a 10 mVs^{-1} en medio HClO_4 0.5M (Figura 5.6). Las curvas muestran un pico anódico a 0.70 V y otro catódico a 0.64 V, con mucha más intensidad en el caso del soporte CNT-ST. Ambos picos corresponden respectivamente a la oxidación y reducción de grupos superficiales⁴³, indicando una mayor presencia de éstos en CNT-ST. La corriente constante en la región de potencial se atribuye a la carga de la doble capa.

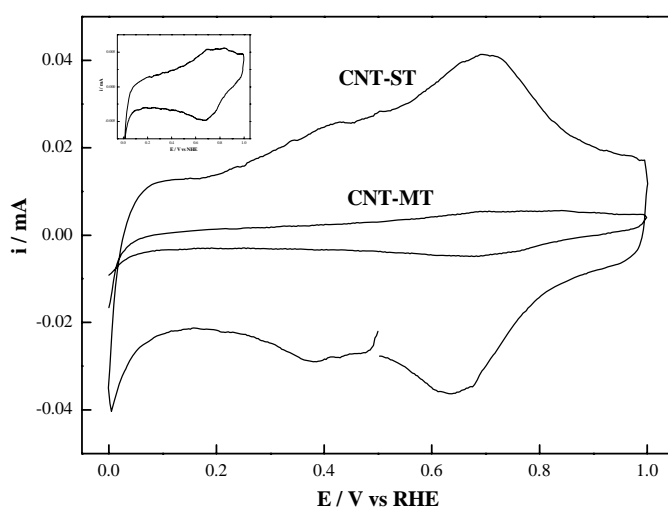


Figura 5.6- VC a 10 mVs^{-1} en HClO_4 0.5M. El inset de la figura corresponde a los CNT-MT

5.3- CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN MWCNTs

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos para los catalizadores de Pt soportados sobre nanotubos de carbono. La literatura sugiere que la actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno depende, entre otras variables, de la concentración relativa de átomos superficiales de Pt, el número de coordinación de dichos átomos y la proporción de planos cristalinos adecuados en la superficie^{44,45}. Una gran cantidad de trabajos demuestran la importancia del tamaño de partícula en la actividad catalítica en la ORR^{44,46,47}. Sin embargo, Watanabe y colaboradores⁴⁸ sugirieron que la distancia interatómica Pt-Pt jugaba un papel más importante que el tamaño de las nanopartículas metálicas. En este sentido, los estudios realizados concluyen que las altas temperaturas aumentan el tamaño de partícula mientras que disminuyen la distancia interatómica de los centros de Pt^{49,50}. Se ha comprobado que el diámetro de partícula crece exponencialmente con la temperatura y linealmente con el tiempo que dura el tratamiento térmico^{51,52}.

La importancia del tratamiento térmico en la mejora de la actividad de los catalizadores de Pt soportados sobre carbón en la ORR ha sido estudiada por diferentes grupos^{45,53,54}. Por este motivo, alícuotas de las muestras de Pt/CNTs se han sometido a un tratamiento a temperatura programada bajo H₂/Ar (10% wt H₂) desde temperatura ambiente hasta 875°C. Se ha realizado una rigurosa caracterización tanto físico-química como electroquímica de los electrocatalizadores que se discute en los siguientes apartados.

5.3.1- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

La Figura 5.7 muestra los difractogramas de los electrocatalizadores. En todos los casos se observaron picos de difracción a valores 2θ de 39.9° (111), 46.3° (200), 67.7° (220), 81.3° (311) y 86.0° (222), los cuales son característicos de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del platino (JPDS#04-0802). Adicionalmente aparece un pico de difracción a $2\theta = 25^\circ$ que corresponde a la familia de planos (002) del soporte carbonoso. La anchura a mitad de altura de los picos de difracción de los catalizadores disminuye y su intensidad aumenta tras el tratamiento térmico (nótese la diferencia en la escala de la intensidad en la Figura 5.7 A y B). Este comportamiento indica un incremento del tamaño de partícula debido a la sinterización de las mismas a altas temperaturas.

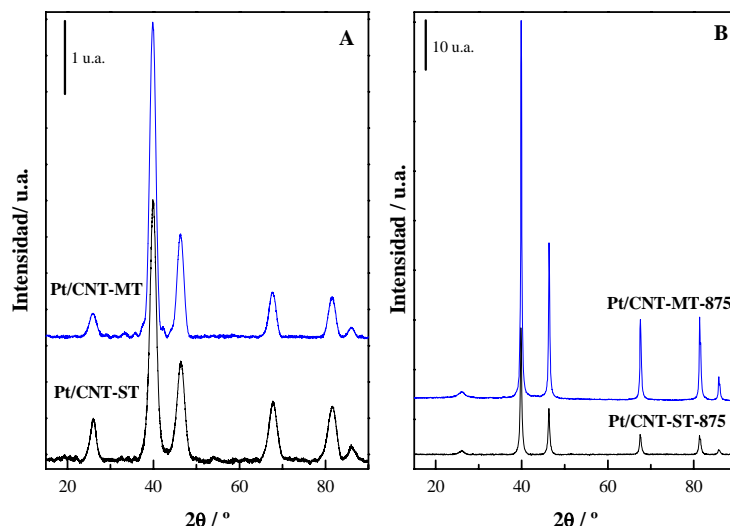


Figura 5.7- Difractogramas de los catalizadores (A) frescos y (B) reducidos

A partir de la posición del pico de difracción correspondiente a los planos (220) del Pt y del valor de su anchura a mitad de altura (FWHM), se puede calcular el diámetro medio del cristal gracias a la ecuación de Debye-Scherrer. Se ha elegido este pico de difracción debido a que en esta región no existe contribución a la señal del soporte. Los resultados de diámetro medio de cristal y del parámetro de red de los catalizadores aparecen en la Tabla 5.3. Para poder comparar los datos obtenidos, se analizó también un catalizador comercial soportado en Vulcan XC 72R, Pt/C con un 40% wt. de metal (Johnson-Matthey).

Tabla 5.3- Parámetros estructurales de los catalizadores. (a) Contenido de Pt determinado por TXRF; (b) Contenido de Pt dado por el suministrador (Johnson-Matthey)

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)	Parámetro de red (Å)	Pt (% wt)
Pt/CNT-MT	6.0	$3.9098 \pm (0.0102)$	35 ^a
Pt/CNT-ST	5.3	$3.9136 \pm (0.0168)$	27 ^a
Pt/CNT-MT-875	26.5	$3.9175 \pm (0.0021)$	35 ^a
Pt/CNT-ST-875	19.5	$3.9184 \pm (0.0022)$	27 ^a
Pt/C	3.5	$3.9075 \pm (0.0026)$	40 ^b
Pt/C-875	15.3	$3.9209 \pm (0.0018)$	40 ^b

Tras el tratamiento térmico se observa un incremento del tamaño medio de partícula. Dicho incremento es mayor en la muestra Pt/CNT-MT-875 que en Pt/CNT-ST-875. Este fenómeno de estabilización del tamaño de partícula puede explicarse por la gran

cantidad de grupos funcionales presentes en la superficie de CNT-ST. En realidad se espera que la dispersión de las nanopartículas de Pt sea mayor en Pt/CNT-ST que en Pt/CNT-MT (mayor % mesoporos en CNT-ST), por lo que pocos “clusters” de Pt interactuarán para formar grandes agregados en el catalizador Pt/CNT-ST-875. Además, la fortaleza de la interacción entre el Pt y los CNT es mayor cuando éstos se han sometidos al tratamiento fuerte de oxidación, lo cual impide el movimiento de los centros de Pt evitando así su aglomeración^{21,38,49}. El parámetro de red de los catalizadores aparece también en la Tabla 5.3. Su valor es similar a aquel obtenido para la muestra comercial de Pt/C. Tras someterse a tratamiento térmico, las muestras aumentan su parámetro de red. Esto corresponde a una expansión de la celda unidad del Pt, tal y como indica el valor de la distancia intermetálica Pt-Pt (Tabla 5.4).

Tabla 5.4- Distancia metal-metal de los catalizadores

Catalizador	Distancia Pt-Pt (Å)
Pt/CNT-MT	2.7646 ± (0.0020)
Pt/CNT-ST	2.7673 ± (0.0034)
Pt/CNT-MT-875	2.7701 ± (0.0004)
Pt/CNT-ST-875	2.7707 ± (0.0004)
Pt/C	2.7630 ± (0.0005)
Pt/C-875	2.7725 ± (0.0004)

El análisis de la superficie de los catalizadores por XPS de los niveles internos de los electrones del C 1s, O 1s y Pt 4f se realizó sobre las cuatro muestras. En la Tabla 5.5 aparecen los valores de energía de ligadura para cada componente así como su abundancia relativa. El pico correspondiente al nivel interno C 1s puede deconvolucionarse en cinco componentes en todos los casos, las cuales corresponden a carbón gráfico (284.1-284.3 eV), defectos cristalinos (285.0-285.3 eV), grupos hidroxilo C-O (286.2-286.7 eV) y grupos carbonilo C=O (288.0 eV). La señal ancha que aparece a mayores energías de ligadura (290.3-291.1 eV) puede atribuirse a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los electrones de los anillos aromáticos presentes en la estructura del carbón^{55,56}. En la región O 1s de los electrocatalizadores aparecen tres contribuciones diferentes: óxidos metálicos (530.1-530.3 eV), grupos C=O (531.3-531.5 eV) y especies C-OO (532.5-532.9 eV)⁵⁷. En los espectros XPS del nivel energético del Pt 4f se observa la presencia de tres dobletes, los cuales son debidos a la contribución de diferentes entornos químicos de platino. En todos los casos, la región del Pt 4f_{7/2} presenta tres contribuciones a 71.1-71.3, 72.6-72.8 y 74.5-74.6 eV.

Dichos picos corresponden a especies Pt^0 , PtO y PtO_2 , respectivamente. La proporción relativa de las especies de Pt se mantuvo prácticamente constante en todas las muestras.

La relación atómica Pt/C calculada por XPS fue prácticamente idéntica en Pt/CNT-ST comparada con Pt/CNT-MT (0.033 *vs* 0.031, Tabla 5.5), indicando que la cantidad de metal expuesto en superficie es similar en ambos casos. La relación atómica Pt/C de los catalizadores tratados térmicamente disminuye respecto a las muestras sin tratar, lo cual corresponde a un aumento del tamaño de partícula (menor cantidad de Pt expuesto en superficie). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por difracción de rayos X.

Tabla 5.5- Análisis XPS de los niveles internos del C 1s, O 1s y Pt 4f. Las energías de enlace se dan en eV. Entre paréntesis se indica el % relativo de cada especie.

(a) Relación atómica calculada por XPS

Catalizador	C 1s	O 1s	Pt 4f _{7/2}	Pt/C ^a	O/C ^a
Pt/CNT-ST	284.2 (51) 285.0 (26) 286.2 (14) 288.0 (5) 290.3 (4)	530.3 (33) 531.5 (39) 532.9 (28)	71.3 (62) 72.8 (24) 74.6 (15)	0.033	0.063
Pt/CNT-MT	284.3 (47) 285.1 (25) 286.3 (14) 288.0 (3) 290.3 (11)	530.2 (40) 531.3 (38) 532.5 (22)	71.3 (63) 72.8 (24) 74.5 (13)	0.031	0.012
Pt/CNT-ST-875	284.3 (49) 285.3 (24) 286.7 (8) 288.0 (6) 291.1 (13)	530.1 (33) 531.5 (48) 532.7 (19)	71.3 (60) 72.8 (25) 74.5 (15)	0.011	0.065
Pt/CNT-MT-875	284.1 (50) 285.0 (22) 286.3 (13) 288.0 (3) 290.3 (12)	530.3 (41) 531.5 (36) 532.7 (23)	71.1 (65) 72.6 (24) 74.5 (11)	0.015	0.006

Hasta aquí puede decirse que tanto el Pt/CNT-ST como el Pt/CNT-MT presentan una distribución de especies metálicas en su superficie y un tamaño medio de partícula similar. Parece que la única diferencia podría estar en la dispersión de las nanopartículas de Pt sobre los nanotubos de carbono. Como ya se comentó anteriormente, la cantidad de mesoporos es mayor en la muestra CNT-ST comparada con la CNT-MT, con lo cual se espera obtener una mayor dispersión de las nanopartículas de Pt en el catalizador Pt/CNT-ST. Las micrografías obtenidas por TEM se muestran en la Figura 5.8. A primera vista se puede apreciar la estructura de los nanotubos. La distribución de los mismos es aleatoria y entre ellos están enlazados mediante fuerzas de Van der Waals. El diámetro externo de los

CNT varía desde 5 hasta 18 nm. Se observa como la dispersión de las nanopartículas es mayor en Pt/CNT-ST comparado con Pt/CNT-MT. Este último catalizador presenta grandes grupos de partículas aglomeradas. Además, como puede apreciarse gracias a los histogramas de la Figura 5.8, la distribución de los tamaños de las nanopartículas es más estrecha en PtCNT-ST.

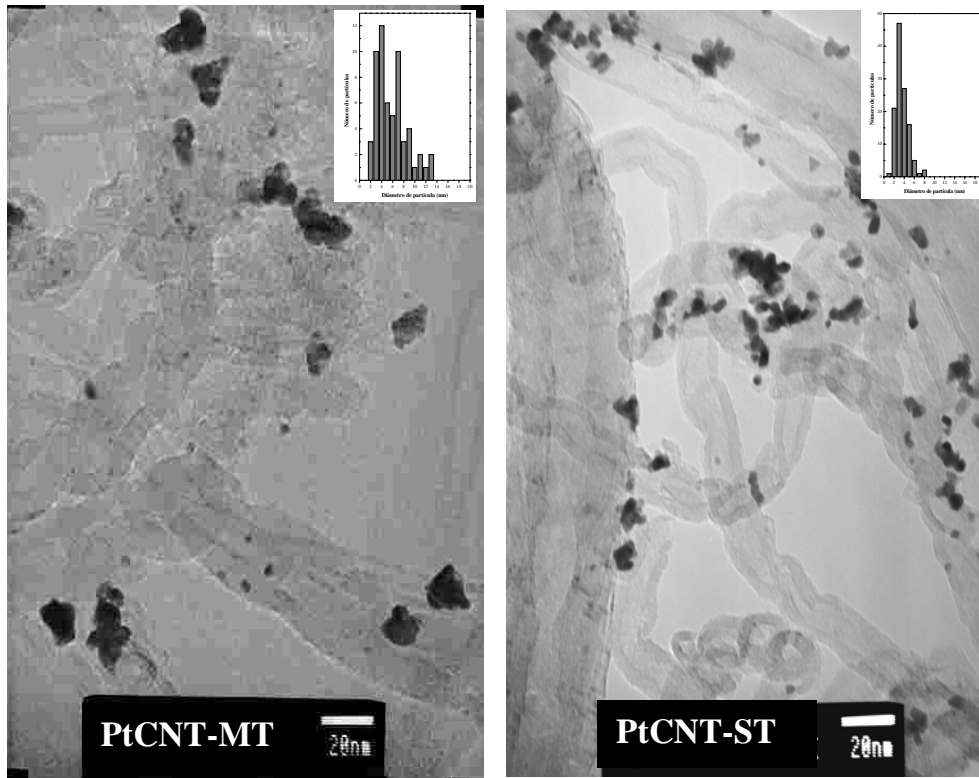


Figura 5.8- Micrografías obtenidas por TEM e histogramas de los catalizadores

La media del diámetro de las partículas metálicas calculado por TEM fue de 4 y 6 nm para el Pt/CNT-ST y Pt/CNT-MT, respectivamente. Para realizar este promedio se contaron más de 200 partículas por cada catalizador. A partir de este dato es posible obtener una información más precisa sobre la dispersión metálica (D) aplicando la siguiente ecuación⁵⁸:

$$D(\%) = \frac{6M}{\rho \sigma N_A d} \cdot 100 \quad (5.1)$$

dónde M es el peso atómico del Pt ($195.08 \text{ g mol}^{-1}$), ρ es su densidad (21.09 g cm^{-3}), σ es la superficie recubierta por un átomo expuesto de Pt ($0.089 \text{ nm}^2 \text{ at}^{-1}$)⁵⁹, N_A es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ at mol}^{-1}$) y d es el diámetro medio de las partículas de Pt. Esta ecuación relaciona la dispersión metálica con el tamaño medio de las nanopartículas.

De este modo se calculó una dispersión del 30% para el Pt/CNT-ST y del 18% para el Pt/CNT-MT.

En un principio podría pensarse que la mejor dispersión del electrocatalizador Pt/CNT-ST puede estar relacionada con el bajo contenido en % wt de metal que tiene comparado con Pt/CNT-MT (27% wt *vs* 35% wt, Tabla 5.3). La capacidad de los soportes de carbono para estabilizar partículas metálicas se atribuye a la presencia de grupos ácidos oxigenados en los bordes de sus redes de grafeno^{60,61}. Suh y colaboradores⁶² observaron que los grupos carboxílicos sobre la superficie del carbón impedían la migración de las nanopartículas metálicas, favoreciendo su dispersión debido al aumento del número de sitios adecuados para la formación de núcleos. Ellos concluyeron que la cantidad de grupos ácidos tiene una gran influencia sobre la dispersión metálica ya que aportan sitios de nucleación y aumentan la hidrofiliidad de la superficie del carbón. Por su parte, Prado-Burguete y colaboradores observaron que un incremento en la fortaleza de la interacción metal-carbón podía impedir la sinterización de las partículas metálicas. Ellos propusieron que una disminución en la hidrofobicidad del carbón podía aumentar la difusión de los precursores metálicos hacia los poros internos del carbón durante el proceso sintético en disoluciones polares, por tanto se obtendría una mejor dispersión metálica. Esta disminución de la hidrofobicidad del carbón es debida principalmente a los grupos carboxílicos. Por otro lado, propusieron que los sitios más eficientes para el anclaje de las nanopartículas de Pt son los grupos de menor acidez debido a su gran estabilidad. Sin embargo, de acuerdo al mecanismo comúnmente aceptado, la baja acidez de dichos grupos funcionales no evitaría la sinterización de las partículas metálicas.

Una vez admitido que los grupos oxigenados se comportan como puntos de anclaje de las partículas de Pt, es fácil explicar la mayor dispersión de Pt/CNT-ST comparado con Pt/CNT-MT. La cantidad de grupos funcionales (carboxílicos, fenoles, etc.) es muy superior en Pt/CNT-ST.

Si bien durante la síntesis de los electrocatalizadores se siguió el mismo procedimiento, la cantidad total de metal incorporado varió del 27 al 35% wt. en Pt/CNT-ST y Pt/CNT-MT, respectivamente. Se ha establecido que la adsorción de iones metálicos disminuye cuando se usan carbones oxidados o grafitizados, lo cual sugiere que los grupos oxigenados situados en los planos basales de los cristales de carbón juegan un papel menor en este proceso^{63,64}. Por otro lado, las especies metálicas iónicas adsorbidas tienden a formar complejos con sitios libres de oxígeno en la superficie del carbón. De acuerdo con

el mecanismo electroquímico de adsorción de complejos metálicos clorados⁶⁵, el primer paso en la síntesis de catalizadores Pt/C es la reducción de los iones metálicos, lo que implica la presencia de electrones libres en la matriz del carbón. A continuación tiene lugar la formación de π -complejos de Pt^{II} con enlaces insaturados $C=C$ (conocidos como sitios C_π). Existen tres tipos de sitios C_π de débil, fuerte e irreversible adsorción. La proporción entre estos tres sitios determina la formación del enlace Pt-C. La concentración de C_π disminuye con la destrucción de grupos $>C=C<$ superficiales por medio de tratamientos de oxidación, especialmente disminuye el número de sitios de fuerte e irreversible adsorción. En la mayor parte de los casos, los sitios de fuerte adsorción juegan un papel fundamental en la síntesis del Metal/Carbón. El tercer paso en la formación de los catalizadores está relacionado con la sustitución de iones Cl^- por aniones complejos de Pt. En resumen, se puede decir que la formación de catalizadores Pt/C implica la adsorción de metales precursores, los cuales dependen de los sitios C_π . En los catalizadores Pt/CNTs sintetizados, el grado de funcionalización de los CNT-ST es superior al de CNT-MT. Este factor puede contribuir a la baja cantidad de Pt incorporado en Pt/CNT-ST debido a la baja concentración de sitios C_π de adsorción. Para corroborar esta hipótesis, es necesario enfatizar que la cantidad de especies $>C=C<$ (localizados a energías de enlace de 290.3 eV, Tabla 5.5) representa un 11 y un 4% con respecto a la cantidad total de especies de carbón en Pt/CNT-MT y Pt/CNT-ST, respectivamente.

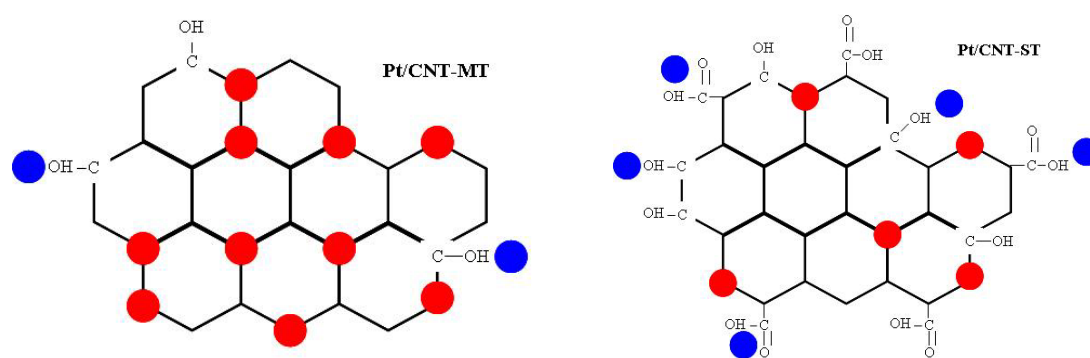


Figura 5.9- Disposición de las nanopartículas de Pt sobre CNT-MT y CNT-ST

(●) Pt enlazado a sitios C_π (●) Pt enlazado a grupos funcionales

Concluyendo, tanto los sitios $>C=C<$ como los grupos oxigenados son los responsables de la interacción Pt-C. A pesar de que la interacción del Pt con los sitios C_π está favorecida, la fortaleza del enlace Pt-C es mayor sobre los sitios oxigenados. En este sentido, Pt/CNT-ST tiene una mayor cantidad de grupos funcionales sobre su superficie

comparado con Pt/CNT-MT, por lo que la interacción Pt-C es mayor, lo cual impide la sinterización de las nanopartículas y aumenta su dispersión. Por otro lado, la cantidad de especies $>C=C<$ es menor en Pt/CNT-ST, por lo que la carga de Pt de este catalizador es inferior a la del Pt/CNT-MT. En la Figura 5.9 se representa un esquema de lo anterior.

5.3.2- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

5.3.2.1- Determinación del área activa

Se ha determinado el área electrocatalíticamente activa (EAA) mediante electrooxidación del CO adsorbido sobre la superficie del material (Stripping de CO). El procedimiento se detalla en el capítulo 3 de esta memoria (p. 69-70). En la Figura 5.10 se representa el primer y el segundo ciclo de stripping de CO de los catalizadores sin tratar térmicamente. En el primer ciclo se produce la electrooxidación del CO adsorbido, mientras que en el segundo se observa ya la zona de adsorción-desorción de H_2 , lo cual pone de manifiesto que todo el CO adsorbido se ha electrooxidado durante el primer ciclo de stripping.

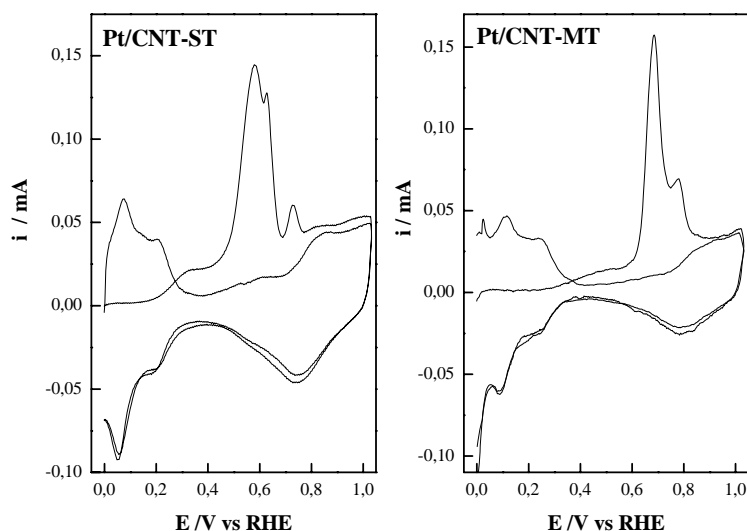


Figura 5.10- Stripping de CO a 10 mVs^{-1} en HClO_4 0.5M de los catalizadores frescos

En ambos casos se observan dos contribuciones bien definidas durante la electrooxidación del CO_{ads} . Este comportamiento podría estar relacionado con la coexistencia de dos zonas aisladas de Pt policristalino capaces de adsorber el CO con diferente fortaleza⁶⁶. Por otro lado, la migración del CO sobre Pt (111) es un proceso rápido, con lo cual su oxidación conducirá a un único y estrecho pico⁶⁷. Una vez que se ha

electrooxidado todo el CO_{ad} sobre la superficie de los catalizadores, la zona de oxidación/reducción de hidrógeno que se representa en la Figura 5.10 (segundo ciclo de stripping) muestra la presencia de estados de adsorción asociados al Pt (110) y (100) a aproximadamente 0.08 y 0.22 V, respectivamente, tanto en Pt/CNT-ST como en Pt/CNT-MT. En ningún caso fue detectada la presencia de Pt (111). Debido a esto, las dos contribuciones observadas durante la electrooxidación del CO_{ad} pueden también estar ocasionadas por una baja difusión del mismo sobre la superficie del Pt.

Los potenciales de pico de las dos contribuciones se sitúan en torno a 0.58 y 0.73 V para el Pt/CNT-ST, y 0.70 y 0.78 en el caso del Pt/CNT-MT. Típicamente, los catalizadores Pt/C presentan un potencial de pico en torno a 0.75 V ⁶⁸. La electrooxidación de CO está favorecida sobre el catalizador Pt/CNT-ST, ya que su potencial de pico es menos positivo que en Pt/CNT-MT. La capacidad de un catalizador para adsorber y electrooxidar CO depende de diferentes factores, entre los que destacan la cantidad expuesta de Pt, el tamaño de las nanopartículas o la cantidad de oxígeno disponible. La cantidad de Pt expuesto en superficie es similar en ambos catalizadores (relación atómica Pt/C: 0.033 y 0.031, Tabla 5.5), sin embargo la muestra Pt/CNT-ST tiene una mayor cantidad de especies oxigenadas en superficie comparado con el Pt/CNT-MT (relación atómica O/C: 0.063 *vs* 0.012, Tabla 5.5). Este hecho favorece la oxidación del CO_{ad} a CO_2 sobre el Pt/CNT-ST (mecanismo bifuncional⁶⁹).

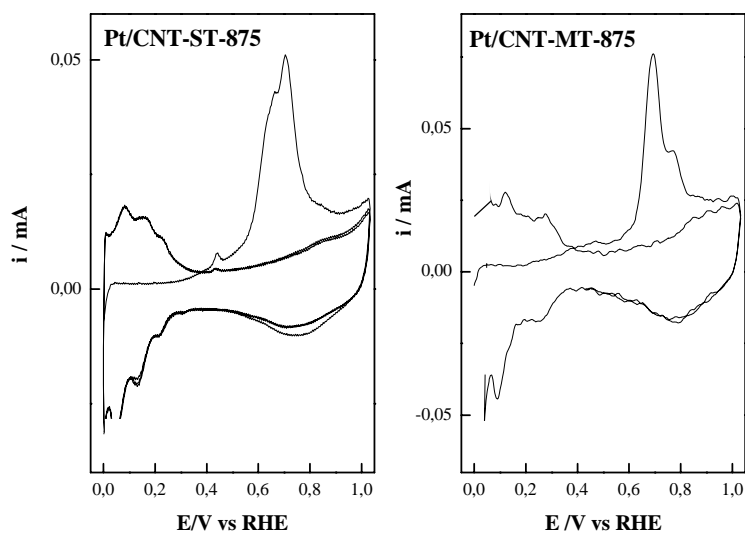


Figura 5.11- Stripping de CO a 10 mVs⁻¹ en HClO₄ 0.5M de los catalizadores reducidos

La Figura 5.11 muestra el primer y segundo ciclo de stripping de CO de los catalizadores tratados térmicamente a 875°C. Al igual que en los catalizadores frescos, se observa que todo el CO_{ad} se electrooxida durante el primer ciclo de stripping. Los

potenciales de pico de las muestras se sitúan en valores similares a aquellos alcanzados por sus homólogos frescos, a excepción del primer pico de stripping del Pt/CNT-ST, el cual se retrasa 80 mV.

Los valores de área electroactiva calculados según se detalla en el capítulo 3 de esta memoria (p. 70) se resumen en la Tabla 5.6. En todos los casos dicho valor es inferior en los catalizadores tratados térmicamente: Pt/CNT-ST > Pt/CNT-MT > Pt/CNT-ST-875 > Pt/CNT-MT-875.

Tabla 5.6- Área electroactiva calculada a partir del stripping de CO_{ad}

Catalizador	EAA (m ² /g _{Pt})
Pt/CNT-ST	58.2
Pt/CNT-MT	32.5
Pt/CNT-ST-875	21.1
Pt/CNT-MT-875	17.5
Pt/C	39.6

El área electroactiva está relacionada con la cantidad de Pt expuesto en la superficie de los electrocatalizadores. El análisis XPS de los catalizadores mostró que la cantidad de Pt expuesto en el Pt/CNT-ST era similar a la del Pt/CNT-MT (0.033 vs 0.031, Tabla 5.5). Aun así el área electroactiva del primero es mayor. Esto puede ser debido a que parte de las nanopartículas de Pt del Pt/CNT-ST estén dentro de los mesoporos del soporte, con lo cual no se han cuantificado mediante el análisis XPS. Al tratar los catalizadores frescos a 875°C en atmósfera reductora (H₂/Ar 10%wt H₂) se produce un fenómeno de sinterización, es decir, las partículas que los forman se agregan, por lo que el número de centros activos de platino disminuye y, por lo tanto, también lo hace el área electroactiva. Un menor valor del área electroactiva (m²/g_{Pt}) implica un menor número de centros activos por gramo de catalizador y, por tanto, cabe pensar que la actividad de los catalizadores en reacciones como la de ORR será menor.

5.3.2.2- Reacción de Reducción de Oxígeno

Previamente al estudio de la ORR por medio del electrodo de disco rotatorio, éste se activó mediante una serie de voltamperometrías cíclicas. En la Figura 5.12 se muestran las voltamperogramas a 10 mVs⁻¹ de los catalizadores frescos. En ambos catalizadores la

zona de adsorción/desorción de H_2 se localiza entre 0 y 0.40 V, seguida de la región de doble capa. La adsorción de iones $-OH$ y formación de óxidos sobre la superficie metálica se produce a potenciales más positivos de 0.80 V para el Pt/CNT-ST, mientras que tiene lugar a potenciales > 0.83 V en el caso del Pt/CNT-MT. El pico catódico se sitúa en 0.80 y 0.83 V para el Pt/CNT-ST y Pt/CNT-MT, respectivamente. Este desplazamiento de 30 mV refleja la diferente oxofilicidad de las muestras⁷⁰. La muestra de Pt/CNT-MT es menos oxofílica que Pt/CNT-ST, por lo que la formación de especies $-OH$ que bloquean los sitios de adsorción de O_2 está impedida en el primer caso.

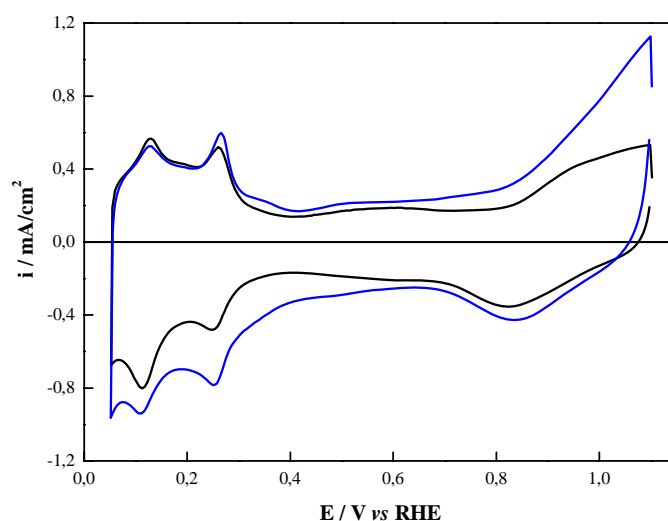


Figura 5.12-VC a 10 mVs^{-1} en H_2SO_4 0.5M de Pt/CNT-ST (—) y Pt/CNT-MT (—)

Una vez caracterizado el electrodo, se estudió la reacción de reducción de oxígeno mediante voltamperometría lineal a 1 mVs^{-1} en un electrolito saturado de O_2 y a diferentes velocidades de rotación. En la Figura 5.13.A se muestran las VL a 2500 rpm obtenidas para la ORR. Nótese que la intensidad de corriente está normalizada a la cantidad de Pt depositada en el electrodo ya que ésta fue diferente para cada electrocatalizador ($9.2 \mu\text{g}$ para Pt/CNTs-ST y $12.0 \mu\text{g}$ para Pt/CNTs-MT).

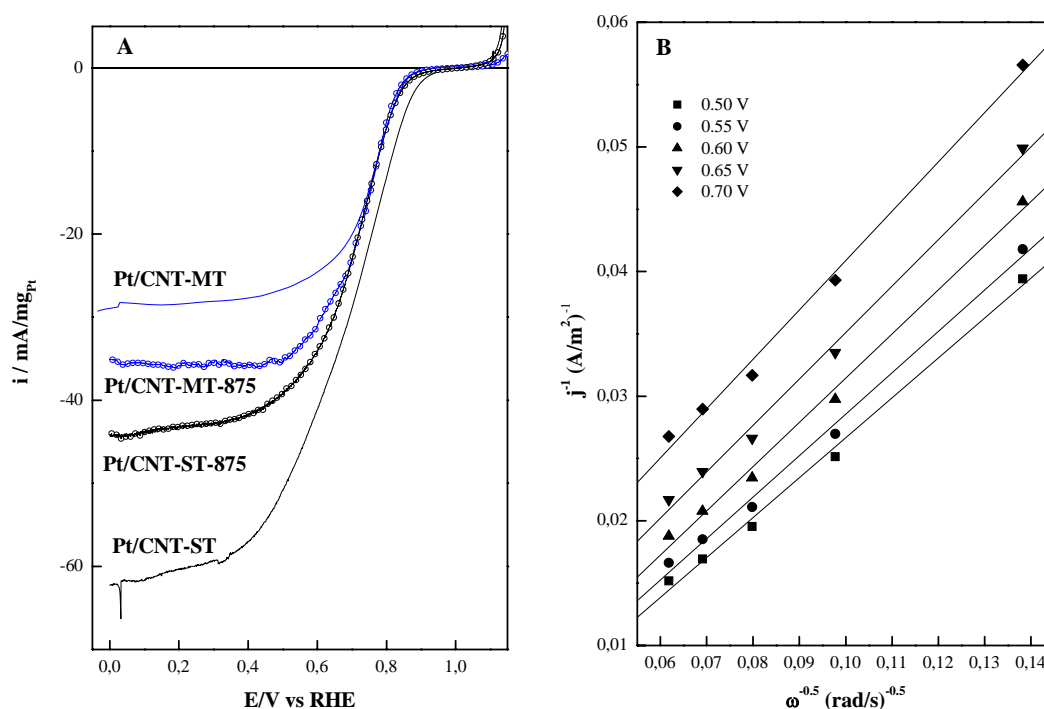


Figura 5.13- (A) VL en O_2 sat. a 2500 rpm y 1 mVs^{-1} (H_2SO_4 0.5M)

(B) Análisis Levich-Koutecky del Pt/CNT-ST

El potencial de inicio de la reacción de reducción de oxígeno está desplazado hacia valores más positivos en los catalizadores tratados térmicamente (Tabla 5.7). El comportamiento del Pt/CNT-ST en todo el rango de polarización es el mejor de la serie en la ORR, mostrando bajos sobrepotenciales tanto en la región de control cinético como mixto.

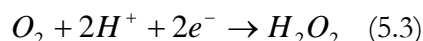
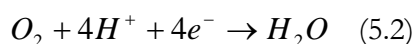
Tabla 5.7- Parámetros cinéticos; (a) Inicio de la ORR; (b) densidad de corriente en la ORR a 0.7V; (c) BS: Bajo Sobrepotencial AS: Alto Sobrepotencial

Catalizador	E_{ORR} (mV) ^a	j a $E=0.7V^b$ (mA/ μg_{Pt})	Pendientes de Tafel (mV/dec) ^c BS / AS
Pt/CNT-ST	1002	28.8	55/115
Pt/CNT-MT	947	19.8	60/114
Pt/CNT-ST-875	1011	23.0	52/101
Pt/CNT-MT-875	1007	22.8	52/89
Pt/C	972	20.8	60/120

La distinta capacidad de los catalizadores para reducir O_2 puede estar relacionada, entre otros factores, con su oxofilicidad, la orientación preferencial de sus cristales o el

tamaño de partícula. Por un lado, los voltamperogramas cíclicos de la Figura 5.12 revelan la presencia de estados de adsorción asociados a las facetas {110} y {100} del Pt a 0.08 y 0.22V, respectivamente. Se ha demostrado que la cara (100) del Pt es la más activa en la ORR en medio HClO_4 ^{44,46}. En este sentido, el comportamiento del Pt/CNT-ST y Pt/CNT-MT es similar, ya que en ambos casos la intensidad del pico asociado a la faceta {100} es muy parecida. Por otro lado, la ORR está favorecida sobre nanopartículas de Pt altamente dispersas con un diámetro medio entre 3.5 y 5.5 nm^{46,47}. La elevada dispersión (30 *vs* 18%) y el tamaño de partícula (4 *vs* 6 nm) hacen que el catalizador Pt/CNT-ST sea más apropiado para la ORR que el Pt/CNT-MT.

Siguiendo la metodología del Capítulo 3 de esta memoria (p. 71-74), se calculó el número de electrones implicados en la ORR para el Pt/CNT-ST y el Pt/CNT-MT, así como las pendientes de Tafel (Tabla 5.7). El número de electrones transferidos por cada molécula de O_2 fue en ambos casos de $n=3.3$, lo cual indica que la reacción de reducción de oxígeno transcurre por un mecanismo mixto:



Los valores obtenidos de las pendientes de Tafel están de acuerdo con aquellos publicados para la ORR sobre Pt/Vulcan, coincidiendo con $2.3 \cdot \text{RT}/\text{F}$ y $2 \times 2.3 \cdot \text{RT}/\text{F}$ para bajos y altos sobrepotenciales⁷¹. Los valores de las pendientes de Tafel de los catalizadores tratados térmicamente disminuyen, especialmente a altos sobrepotenciales. El tratamiento térmico de las muestras provoca un cambio en la cobertura de O_2 de los electrodos tanto a alto como a bajo sobrepotencial comparado con sus homólogos frescos, con lo cual el mecanismo de la ORR se verá modificado en estos catalizadores.

5.3.2.3- Efecto del metanol en la Reacción de Reducción de Oxígeno

Con el fin de evaluar el efecto de la presencia de metanol durante la reacción de reducción de oxígeno se realizó un estudio electroquímico mediante voltamperometría lineal a 2500 rpm y 1mVs^{-1} en una disolución 0.5M H_2SO_4 /0.1M MeOH saturada de O_2 (Figura 5.14). Para estos experimentos se utilizó como electrodo de trabajo uno de carbón glassy de 0.28 cm^2 de área. En este caso la intensidad de corriente no está normalizada con respecto a la masa de Pt porque la cantidad en los electrodos fue siempre de 15.5 μg . Los

resultados obtenidos para el Pt/C sin metanol se han representado como una referencia para poder comparar el comportamiento de los catalizadores.

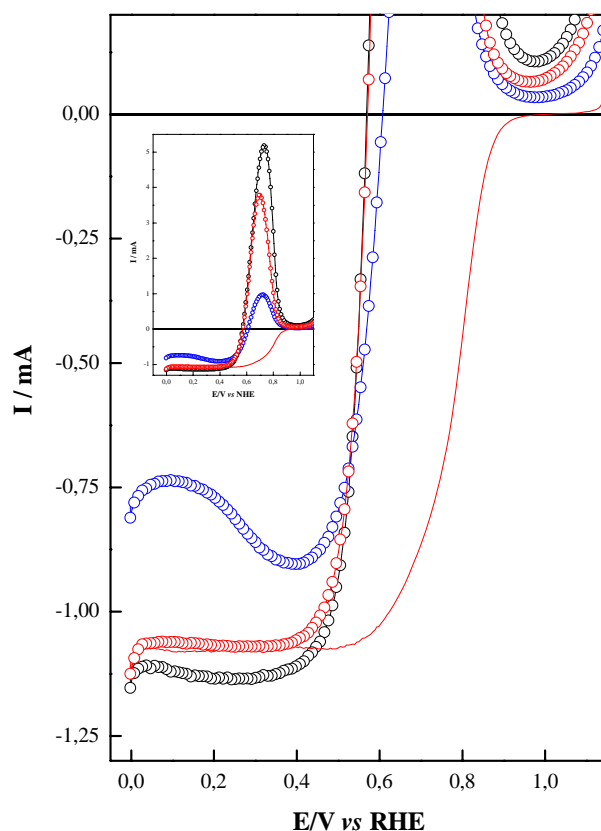


Figura 5.14- VL a 2500 rpm 1mVs^{-1} en H_2SO_4 0.5M y ausencia (—) y presencia de MeOH 0.1M (O).
(●) Pt/C, (●) Pt/CNT-MT, (○) Pt/CNT-ST

En primer lugar se observa como a cualquier densidad de corriente los sobrepotenciales de la ORR aumentaron debido a la presencia de metanol. Este gran aumento refleja la fuerte competencia entre la reacción de reducción de oxígeno y la de oxidación de metanol. El potencial al cual predomina la ORR (corriente neta de reducción) se desplazó unos 400 mV respecto al potencial de inicio de la ORR en ausencia de metanol (1002 y 947 mV para el Pt/CNT-ST y Pt/CNT-MT, respectivamente). El comportamiento de estos catalizadores Pt/CNTs es muy similar a aquel mostrado por el Pt/C comercial en la ORR y en presencia de MeOH, con lo cual se espera que su comportamiento como cátodos en pilas de combustible tipo PEM (DMFC) también sea el mismo. Los electrocatalizadores Pt/CNTs no parecen adecuados para aplicaciones como cátodos en pilas de alimentación directa de metanol ya que no son tolerantes a dicho alcohol (corriente neta durante la ORR es positiva hasta 0.5 V). Además, los valores de corriente de oxidación que alcanzan son muy elevados (inset de la Figura 5.14). Entre los grandes problemas de las

pilas de combustible de alimentación directa de metanol se encuentra el fenómeno de “cross-over” de metanol que se produce desde el ánodo hasta el cátodo. Una vez que el metanol alcanza el cátodo, los sitios de Pt comienzan a oxidar metanol en vez de reducir O_2 (o en paralelo), generando potenciales mixtos. Este comportamiento da lugar a un desplazamiento del potencial de cátodo hacia valores menos positivos, con lo cual el voltaje de la celda disminuye. Un buen catalizador catódico deberá tolerar la presencia de metanol, es decir, que la reacción de reducción de oxígeno prevalezca frente a la de oxidación de metanol. Esto no ocurre en los catalizadores Pt/CNT-ST y Pt/CNT-MT.

5.3.3- MEDIDA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA

Los catalizadores Pt/CNT-ST y Pt/CNT-MT se probaron como cátodos en pila de combustible de membrana polimérica alimentada con H_2/O_2 . Debido a que el tratamiento térmico de los catalizadores no supuso ninguna mejora respecto a los catalizadores sin tratar, no se ha realizado la medida en monocelda de estas muestras (Figura 5.13). Debido a la baja tolerancia al metanol que presentaron las muestras sintetizadas (ver Figura 5.14), no se han llevado a cabo medidas en monocelda alimentada con metanol.

A la vista de los resultados obtenidos hasta el momento, cabría esperar un mejor comportamiento del Pt/CNT-ST como cátodo en pila de combustible de membrana polimérica alimentada con H_2/O_2 .

En la Figura 5.15 se representan las curvas de polarización y de potencia obtenidas al utilizar como cátodos los electrocatalizadores Pt/CNT-ST y Pt/CNT-MT con una temperatura de celda igual a $80^\circ C$. Para comparar el comportamiento de éstos, se ha medido también la actividad en idénticas condiciones para un catalizador comercial Pt/C 40% wt. (Johnson Matthey). Se ha utilizado como ánodo un catalizador comercial Pt/C. La cargas de Pt fueron de $0.3 \text{ mg/cm}^2_{\text{MEA}}$ y $0.6 \text{ mg/cm}^2_{\text{MEA}}$ para ánodo y cátodo, respectivamente. Las condiciones de medida se describen en el capítulo 3 de esta memoria (p. 86).

Se observa como la muestra Pt/CNT-ST es el mejor electrodo catódico, incluso sobrepasando al catalizador comercial Pt/C. Con dicho catalizador se obtiene la mayor densidad de corriente en todo el rango de polarización. Para el mismo potencial, la densidad de corriente alcanzada es aproximadamente $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$ mayor que en el caso del Pt/C comercial, y la potencia es un 20% más elevada. Comparando las dos muestras de nanotubos entre sí, la corriente alcanzada por el Pt/CNT-ST supera en unos $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$ a

la obtenida con la muestra Pt/CNT-MT, y la potencia es un 72% mayor. Nótese que la polarización por activación y la polarización óhmica son mucho menores en el Pt/CNT-ST que en Pt/CNT-MT. La polarización por activación está relacionada con la cinética de las reacciones electroquímicas, y viene determinada por la naturaleza del catalizador, mientras que la polarización óhmica refleja la resistencia del electrolito al flujo de iones y la resistencia del electrodo al flujo de electrones. El catalizador Pt/CNT-ST mejora ambas pérdidas. Es posible que la mayor hidrofiliicidad de la muestra Pt/CNT-ST debido a la gran cantidad de grupos ácidos presentes en su superficie facilite la humectación de la membrana y el transporte de los gases reactivos húmedos a su través, mejorando de este modo el rendimiento de la monocelda.

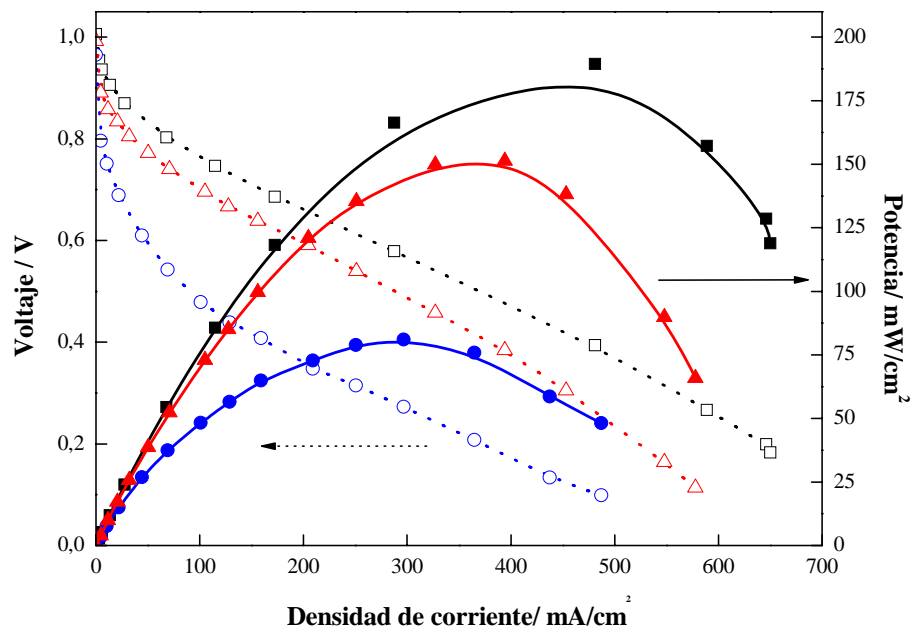


Figura 5.15- Curvas de polarización y de potencia del (\square) Pt/CNT-ST, (\circ) Pt/CNT-MT y (Δ) Pt/C
 Tcelda: 80°C. $P_{H_2} = P_{O_2} = 3$ bar. Humedad: 70°C. $Q_{O_2} = 200$ mlmin⁻¹ $Q_{H_2} = 100$ mlmin⁻¹

5.4- CATALIZADORES DE PtCo SOPORTADOS EN MWCNTs

De manera análoga al capítulo anterior, en este apartado se discuten los resultados obtenidos para los catalizadores PtCo soportados sobre los MWCNTs funcionalizados. Viendo los buenos resultados obtenidos para Pt/MWCNTs (al menos para el Pt/CNT-ST), y sabiendo que la actividad en ORR de los catalizadores de Pt aumenta al alearse éstos con Co^{72,73}, se evaluó el comportamiento de PtCo sobre CNT-ST y CNT-MT.

5.4.1- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Los difractogramas de las muestras bimetálicas PtCo se muestran en la Figura 5.16. En todos los casos aparece un pico de difracción correspondiente a los planos (002) del soporte carbonoso a 25°. Adicionalmente, se observan las difracciones características de la espinela de cobalto Co₃O₄ (JPDS#78-1970) a valores 2 θ de 44°, 54° y 59.8°. En el caso del PtCo/CNT-ST, PtCo/CNT-MT y PtCo/CNT-ST-875 aparecen los picos de difracción característicos de la estructura fcc del Pt (JPDS#04-0802). Estos picos se encuentran desplazados a valores 2 θ mayores comparados con el Pt/C. Esta situación, de acuerdo con la ley de Vergard, corresponde a una contracción de la red de platino debido a la incorporación de átomos de Co. En dichos catalizadores bimetálicos, los valores del parámetro de red son significativamente inferiores al obtenido para el Pt/C (3.9075 ± 0.0026 Å, listado en la Tabla 5.3, p. 131), lo cual evidencia una vez más la incorporación de átomos de Co en la red de Pt (Tabla 5.8).

Al someter al catalizador PtCo/CNT-MT al tratamiento térmico de reducción, su estructura cambia. La estructura obtenida por medio de rayos X puede ajustarse a una fase de PtCo cúbica tetragonal centrada fct (JPDS#43-1358). Esta situación ya fue observada por Koh y colaboradores^{74,75}. Se ha documentado que las nanopartículas metálicas altamente dispersas tienden a formar una estructura ordenada fct de PtCo cuando se someten a un tratamiento térmico entre 600 y 800°C⁷⁶. En este caso la estructura fcc del PtCo/CNT-MT se transforma en una fct cuando la muestra se somete al tratamiento térmico.

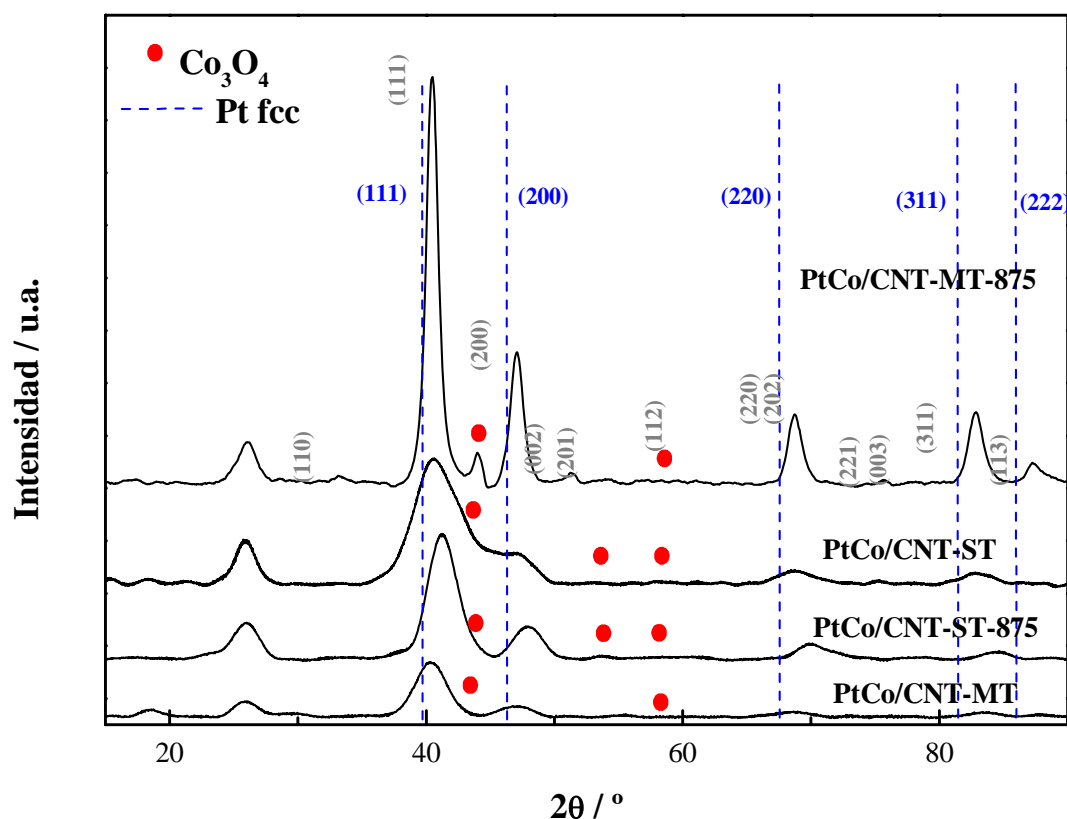


Figura 5.16- Difractogramas de las muestras bimetalicas. En gris se indican los picos de difracción de la estructura fct del PtCo en PtCo/CNT-MT-875.

En la Tabla 5.8 se muestran, entre otros, los valores de diámetro medio de partícula obtenidos a partir de la ecuación de Debye-Scherrer. Se observa como éste aumenta al tratar térmicamente la muestra, lo cual provoca una disminución del área superficial de Pt.

Tabla 5.8- Parámetros estructurales de los catalizadores. (a) Relación atómica calculada por XPS; (b) Contenido de metal determinado por TXRF; (c) Parámetro unitario de celda a_{fct} y c_{fct}

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)	Parámetro de red (Å)	Pt (%) ^b	Co (%) ^b	Pt/Co ^a	Pt/C ^a
PtCo/CNT-MT	3.2	$3.8469 \pm (0.0310)$	26	10	0.9	0.032
PtCo/CNT-ST	3.6	$3.8738 \pm (0.0449)$	12	7	1.1	0.021
PtCo/CNT-MT-875	8.6	$3.8676 \pm (0.0392)^c$ $3.6676 \pm (0.0032)^c$	26	10	1.9	0.017
PtCo/CNT-ST-875	3.7	$3.8019 \pm (0.0246)$	12	7	1.3	0.015

El aumento del tamaño de partícula con el tratamiento térmico es despreciable cuando el PtCo está soportado sobre los nanotubos sometidos al tratamiento fuerte de funcionalización (CNT-ST). Al igual que en el caso del Pt/CNT-ST, la interacción entre los

metales y CNT-ST es mayor que cuando el soporte empleado es CNT-MT, debido al tratamiento fuerte de oxidación. Esto impide el movimiento de los centros metálicos y consecuentemente su aglomeración^{21,38,49}. Cabe resaltar que el aumento en el tamaño de partícula es mucho mayor en el catalizador comercial Pt/C tras someterse a tratamiento térmico de reducción a 875°C que en los catalizadores PtCo soportados sobre CNTs, al igual que ocurre con los catalizadores Pt/CNTs (ver Tabla 5.3, p. 131). Se ha descrito en bibliografía que los catalizadores PtCo_x/C parecen ser más estables a la sinterización que los de Pt/C^{77,78}, lo cual se confirma con estos resultados.

En la Figura 5.17 se representan los perfiles de reducción térmica programada del PtCo/CNT-ST y PtCo/CNT-MT. Se observó un consumo de hidrógeno entre 100 y 300°C debido a la reducción del Pt parcialmente oxidado, así como otro consumo a partir de 600°C debido tanto a la reducción de especies oxidadas del soporte carbonoso como a su gasificación. Los termogramas presentaron además un consumo adicional entre 300 y 450°C (zona rayada en diagonal) que corresponde a la reducción de especies Co₃O₄ a CoO, y otro entre 450 y 600°C (zona rayada en horizontal) correspondiente a la reducción del CoO⁷⁹. En dicha zona, el consumo de H₂ del catalizador PtCo/CNT-MT es mayor que el del PtCo/CNT-ST, lo cual sugiere la existencia de una mayor cantidad de óxidos de Co en el primer caso.

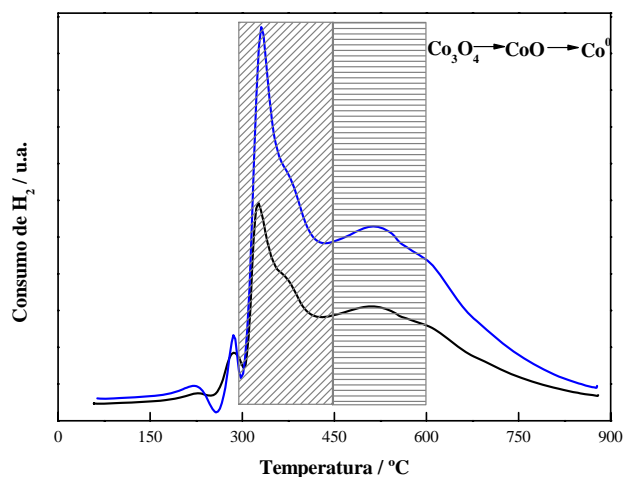


Figura 5.17- Termogramas del (—) PtCo/CNT-ST y (—) PtCo/CNT-MT

El análisis de la superficie de los catalizadores por XPS de los niveles internos de los electrones del C 1s, O 1s, Pt 4f y Co 2p se realizó sobre las cuatro muestras. En la Tabla 5.9 aparecen los valores de energía de ligadura para las componentes del C 1s, Pt 4f_{7/2} y Co

2p_{3/2} del espectro, así como su porcentaje relativo. La asignación de especies se hizo siguiendo los mismos criterios que en los catalizadores Pt/CNTs.

Tabla 5.9- Análisis XPS de los niveles internos del C 1s, Co 2p y Pt 4f. Las energías de enlace vienen en eV. Entre paréntesis se indica el % relativo de cada especie.

Catalizador	C 1s	Co 2p _{3/2}	Pt 4f _{7/2}
PtCo/CNT-ST	284.2 (42) 285.2 (19) 286.4 (15) 288.6 (19) 290.3 (6)	778.5 (2) 782.2 (62) 785.6 (36)	71.4 (68) 72.9 (26) 74.5 (6)
PtCo/CNT-MT	284.2 (46) 285.1 (23) 286.3 (13) 288.0 (3) 290.4 (16)	785.4 (100)	71.5 (56) 73.3 (25) 75.5 (20)
PtCo/CNT-ST-875	284.2 (45) 285.1 (22) 286.3 (13) 288.0 (5) 290.5 (16)	779.8 (61) 781.9 (38) 784.9 (1)	71.5 (65) 73.5 (35)
PtCo/CNT-MT-875	284.3 (48) 285.0 (24) 286.3 (14) 288.0 (3) 290.4 (12)	779.0 (8) 780.6 (66) 784.7 (26)	71.4 (64) 73.0 (22) 74.6 (14)

En todos los catalizadores, el Pt⁰ fue la especie mayoritaria mientras que PtO y PtO₂ se detectaron como componentes minoritarios, llegando incluso a desaparecer la especie de Pt^{IV} en el caso del PtCo/CNT-ST-875. Comparando la cantidad de Pt⁰ de las muestras PtCo/CNTs con la muestra Pt/C comercial^b se observa que ésta es mayor en la muestra bimetalica PtCo/CNT-ST. Esto puede deberse al efecto del Co que impide la formación de especies oxidadas de Pt debido a su baja oxofilicidad^{80,81}.

El espectro de la región del Co 2p aparece en la Figura 5.18. Se observa la presencia de tres dobletes correspondientes a Co metálico (778.5-779.8 eV), CoO (780.6-782.2 eV) y Co₃O₄ (784.7-785.6 eV). También puede apreciarse la existencia de un doblete situado a mayores energías de ligadura (>787 eV) correspondiente a un pico satélite del cobalto⁸². Las especies de Co⁰ se detectaron como componentes minoritarios en las muestras frescas, mientras que su cantidad aumentó en gran medida en la muestra PtCo/CNT-ST-875. La única componente del PtCo/CNT-MT es la espinela de cobalto.

^b porcentaje relativo de la especie Pt⁰ calculado gracias al análisis por XPS del nivel interno del Pt 4f de la muestra Pt/C (Johnson Matthey, 40 % wt.) → 55 %

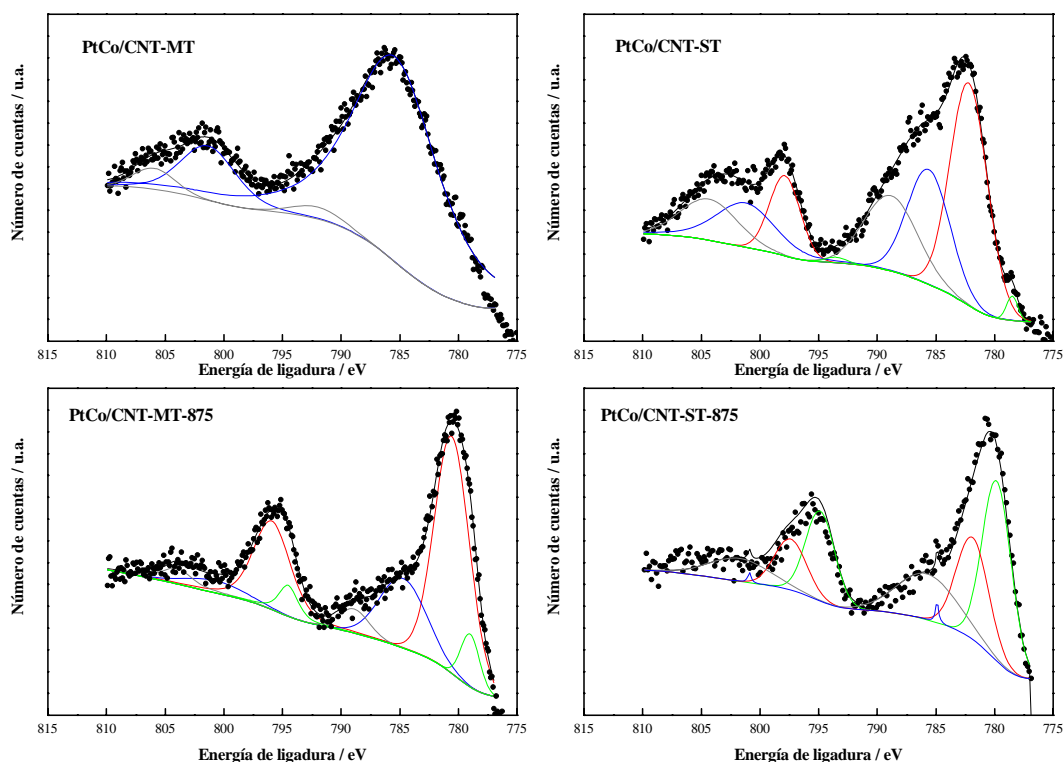


Figura 5.18- Espectro XPS del Co 2p de los electrocatalizadores. (—) Co^0 , (—) CoO , (—) Co_3O_4 , (—) pico satélite, (—) envolvente del espectro, (●) datos experimentales

La relación atómica superficial Pt/C obtenida por XPS disminuye con el tratamiento térmico de las muestras (Tabla 5.8, p. 147), lo cual indica que existe una disminución en la dispersión del Pt debido a que el tamaño de partícula aumenta con la temperatura de reducción. Se puede observar que esta disminución es mucho menor en PtCo/CNT-ST que en PtCo/CNT-MT (la relación atómica Pt/C varió un 29 y un 47%, respectivamente, en relación a las muestras sin tratar térmicamente). Esto es debido al pequeño incremento del tamaño de partícula de la muestra PtCo/CNT-ST tras el tratamiento térmico. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por difracción de rayos X. La relación atómica superficial Pt/Co es próxima a la unidad en los catalizadores sin tratar (Tabla 5.8). Sin embargo, tras el tratamiento térmico, se observa una segregación del Pt a la superficie del catalizador, especialmente en el PtCo/CNT-MT-875. Watanabe y colaboradores comprobaron que existen elevadas pérdidas de Co superficial en estructuras ordenadas fct comparado con estructuras fcc. Esto se debe a que la estructura fct es menos estable que la fcc. Aunque en la muestra PtCo/CNT-ST-875 también se produce un enriquecimiento superficial en Pt, éste es mucho menor que el de la muestra PtCo/CNT-MT-875 (relación atómica superficial Pt/Co es 1.3 y 1.9, respectivamente). En cualquier

caso, es conocido que en materiales binarios PtCo, el Pt tiende a segregarse fuertemente debido a que su radio Wigner-Seitz es mayor que el del Co (radio Wigner-Seitz se define como el radio de una esfera del mismo volumen que el volumen por partícula)⁸³.

De igual modo que en los catalizadores Pt/CNTs, la cantidad metálica incorporada sobre la superficie de los nanotubos fue menor en PtCo/CNT-ST que en PtCo/CNT-MT (19 *vs* 36 % wt.). Como ya se explicó en el apartado dedicado a los catalizadores Pt/CNTs, tanto los sitios $>C=C<$ como los grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón pueden ser los responsables de la interacción entre los metales y el soporte. Dicha interacción está favorecida en los sitios C_{π} . La cantidad de éstos es mayor en PtCo/CNT-MT que en PtCo/CNT-ST (16 *vs* 6%, Tabla 5.9), con lo cual era de esperar una menor carga metálica en los catalizadores soportados sobre CNT-ST. Cabe resaltar que la disminución de sitios C_{π} fue aproximadamente del 63% tanto en el catalizador Pt/CNT-ST como en el PtCo/CNT-ST con respecto a sus homólogos soportados sobre CNT-MT. Aun así, la interacción entre los centros metálicos PtCo y el soporte es mayor sobre CNT-ST debido a la gran fortaleza y a la mayor cantidad de los grupos oxigenados en la superficie de los CNT-ST. De este modo, el catalizador PtCo/CNT-ST está formado por nanopartículas metálicas muy estables (la sinterización al aumentar la temperatura es despreciable) y con una elevada dispersión, tal y como puede observarse en la Figura 5.19.

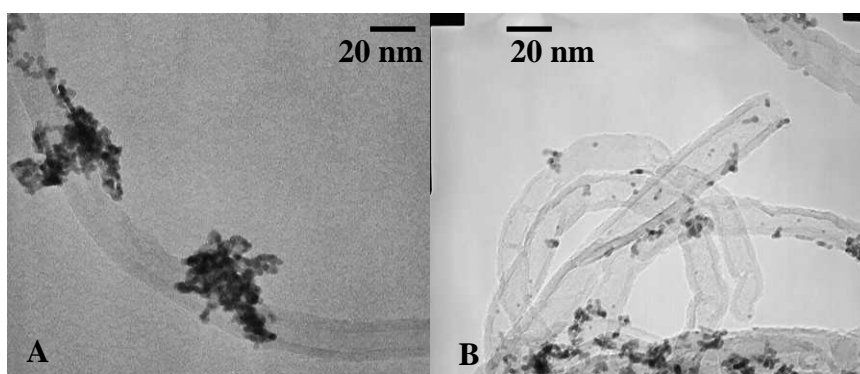


Figura 5.19- Micrografías obtenidas por TEM de los catalizadores
(A) PtCo/CNT-MT y (B) PtCo/CNT-ST

5.4.2- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

5.4.2.1- Determinación del área activa

La determinación del área activa se ha llevado a cabo mediante stripping de CO. En la Figura 5.20 se representan el primer y segundo ciclo de electrooxidación del CO preadsorbido sobre la superficie de los distintos catalizadores. En el segundo ciclo (gris) ya se observa claramente la zona de adsorción-desorción de H_2 , lo cual implica que el CO_{ads} se ha electrooxidado totalmente durante el primer ciclo. En todos los casos se observa un único pico de stripping durante la electrooxidación de CO, excepto en el catalizador PtCo/CNT-ST-875, el cual tiene dos contribuciones bien definidas. Esto puede ser debido a que se ha producido una segregación de los componentes que forman la aleación o a la existencia de zonas con distintas energías de adsorción.

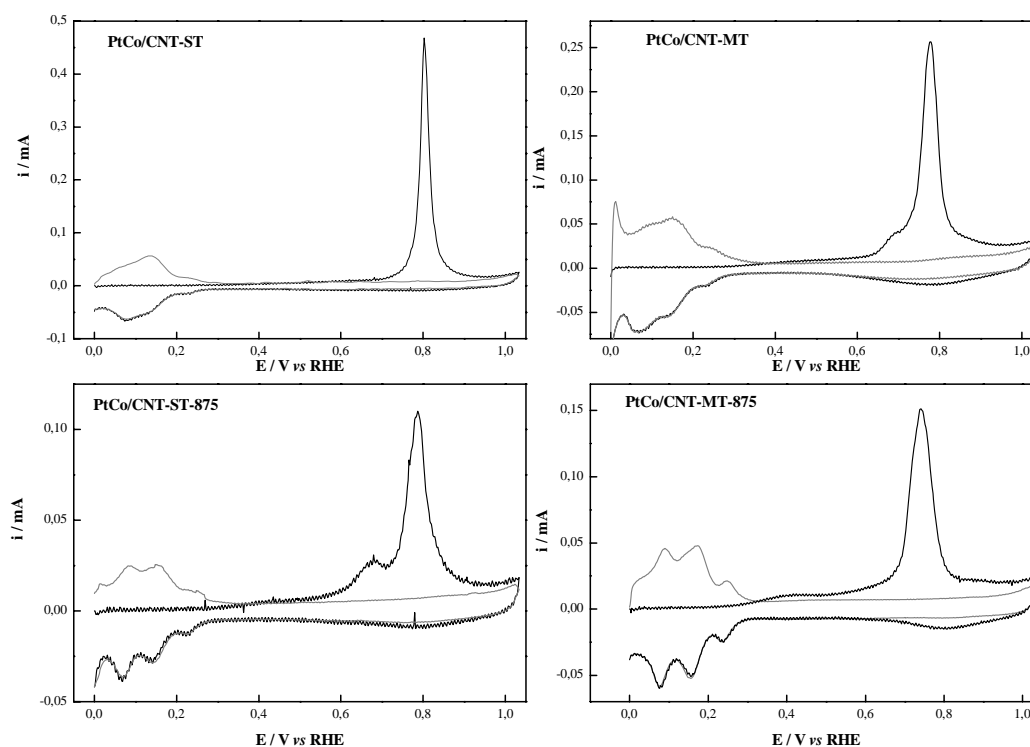


Figura 5.20- Stripping de CO a 10 mVs^{-1} en HClO_4 0.5M de los catalizadores

El potencial del pico de stripping está desplazado hacia valores más positivos en los catalizadores soportados sobre nanotubos fuertemente funcionalizados CNT-ST. El potencial de pico típico de los catalizadores Pt/C se sitúa en torno a 0.75 V. Este potencial es similar a aquel alcanzado por PtCo/CNT-MT y PtCo/CNT-MT-875, mientras que en el caso del PtCo/CNT-ST y PtCo/CNT-ST-875 el potencial de pico se encuentra desplazado

50 y 30 mV hacia potenciales más positivos, respectivamente. En este caso la electrooxidación de CO está impedida. Estos resultados muestran que los catalizadores soportados sobre CNT-ST oxidan CO más lentamente a altos potenciales que el Pt/C. Las muestras PtCo/CNT-ST y PtCo/CNT-ST-875 tienen una menor oxofilicidad que el resto de la serie, por lo que las nanopartículas que las forman no son propensas a formar especies oxidadas. Consecuentemente, la adsorción de especies –OH está impedida. Estas especies oxigenadas adsorbidas sobre las nanopartículas metálicas favorecen la electrooxidación de CO (mecanismo bi-funcional)^{84,85}.

Se ha calculado el área electrocatalíticamente activa de las muestras (Tabla 5.10).

Tabla 5.10- Área electroactiva calculada a partir del stripping de CO_{ad}

Catalizador	EAA (m ² /g _{Pt})
PtCo/CNT-ST	108.3
PtCo/CNT-MT	53.0
PtCo/CNT-ST-875	60.2
PtCo/CNT-MT-875	39.3

En todos los casos su valor es mayor en los catalizadores soportados sobre nanotubos de carbonos sometidos a un tratamiento fuerte de funcionalización CNT-ST. Este efecto está relacionado con la cantidad de especies de Pt⁰ expuestas en la superficie de los catalizadores. Gracias a los análisis XPS se comprobó que las muestras soportadas sobre CNT-ST tienen un mayor contenido en especies Pt⁰, al menos el catalizador sin tratar térmicamente (Tabla 5.9, p. 149). La muestra tratada térmicamente PtCo/CNT-ST-875 presenta una menor cantidad de especies con mayor número de oxidación (PtO₂) comparado con PtCo/CNT-MT-875. Este efecto se debe a la menor oxofilicidad de las nanopartículas soportadas sobre nanotubos de carbono CNT-ST. Cabe resaltar que el valor del área electrocatalíticamente activa es el doble en PtCo/CNT-ST comparado con PtCo/CNT-MT.

A la vista de estos resultados, cabe esperar una mayor actividad en la ORR de los catalizadores soportados sobre CNT-ST debido a las posiciones de sus potenciales de pico en el stripping de CO (baja oxofilia comparados con PtCo soportados sobre CNT-MT) y al valor de su área electroactiva.

5.4.2.2- Reacción de Reducción de Oxígeno

Previo al estudio de la ORR, se llevó a cabo la activación de los diferentes electrodos. En la Figura 5.21 se representan las voltamperometrías cíclicas a 10 mVs^{-1} de los catalizadores frescos (A) y tratados térmicamente (B).

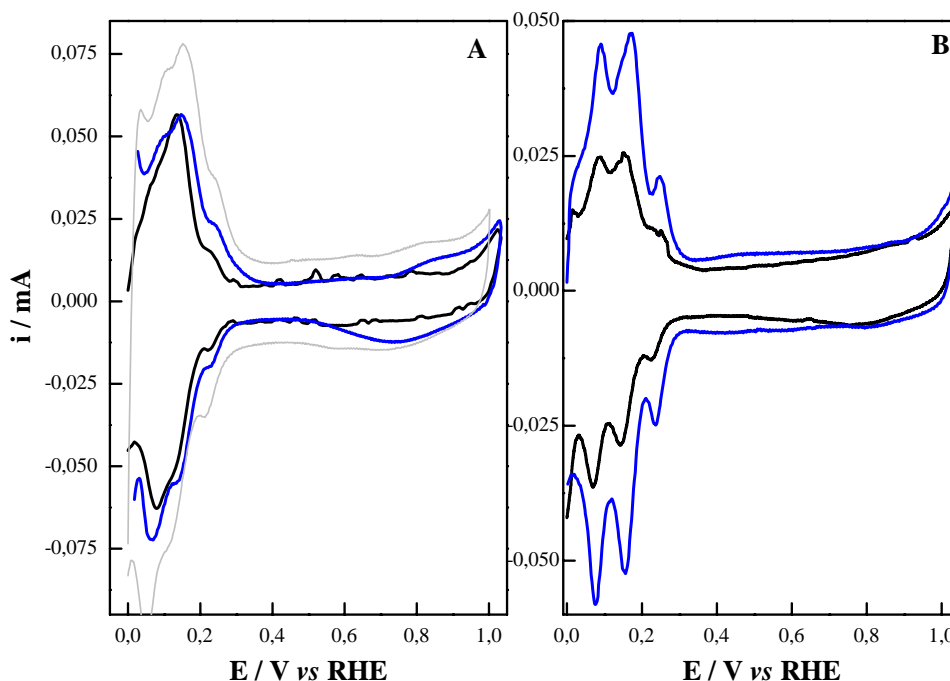


Figura 5.21-VC a 10 mVs^{-1} en HClO_4 0.5M de (A) PtCo/CNT-ST (—), PtCo/CNT-MT (—) y Pt/C comercial (—) y (B) PtCo/CNT-ST-875 (—) y PtCo/CNT-MT-875 (—)

La zona de adsorción/desorción de H_2 se localiza entre 0 y 0.38 V en la muestra PtCo/CNT-MT, mientras que para el PtCo/CNT-ST se encuentra entre 0 y 0.30 V. A continuación se observa la región de doble capa, seguida de la zona de adsorción de $-\text{OH}$ y formación de óxidos. Esta zona comienza a potenciales más positivos de 0.73V para el PtCo/CNT-MT, y a potenciales $> 0.90\text{V}$ para el PtCo/CNT-ST. Este desplazamiento de unos 200 mV hacia potenciales más positivos en el caso del PtCo/CNT-ST está nuevamente relacionado con una disminución de la oxofilia de este catalizador. Gasteiger y colaboradores⁸⁶ constataron un desplazamiento en la zona de formación de óxidos hacia potenciales menos negativos en catalizadores con una baja oxofilia. En la Figura 5.21.A. se ha representado también la respuesta i vs E correspondiente a una muestra de Pt/C comercial medido en idénticas condiciones. En este caso la zona de formación de óxidos empieza a potenciales más positivos de 0.60V. El desplazamiento del potencial en esa región de las muestras bimetálicas indica que la aleación PtCo inhibe la adsorción de

especies $-\text{OH}$ sobre los sitios de Pt a elevados potenciales ($>0.75\text{V}$) debido a efectos electrónicos⁸⁷. Esto se debe a que el centro de la banda d del Pt se desplaza hacia abajo al alearse con elementos de pequeño tamaño, como es el caso del Co (menor radio Wigner-Seitz), lo cual provoca una disminución en la fortaleza de la interacción con moléculas tipo $-\text{OH}$ u O_2 sobre los elementos de mayor tamaño de la aleación. Esto debería mejorar la actividad de estos catalizadores en la ORR. Adicionalmente, Appleby⁸⁸ propuso que la contracción de la red de Pt debido a la incorporación de átomos de Co originaba una distancia entre átomos Pt-Pt más favorable para la adsorción disociativa del O_2 .

La Figura 5.21.B muestra los voltamperogramas cíclicos de las muestras tratadas térmicamente. En este caso los catalizadores tienen la zona de adsorción/desorción de H_2 situada entre 0 y 0.3V , y la región de formación de óxidos comienza a potenciales más positivos de 0.90V .

El estudio de la ORR se llevó a cabo en el electrodo de disco rotatorio, mediante voltamperometría lineal a 1mVs^{-1} en ambiente saturado de O_2 a diferentes velocidades del electrodo de trabajo (500-2500 rpm). En la Figura 5.22.A se representan los resultados obtenidos cuando el RDE gira a 2500 rpm.

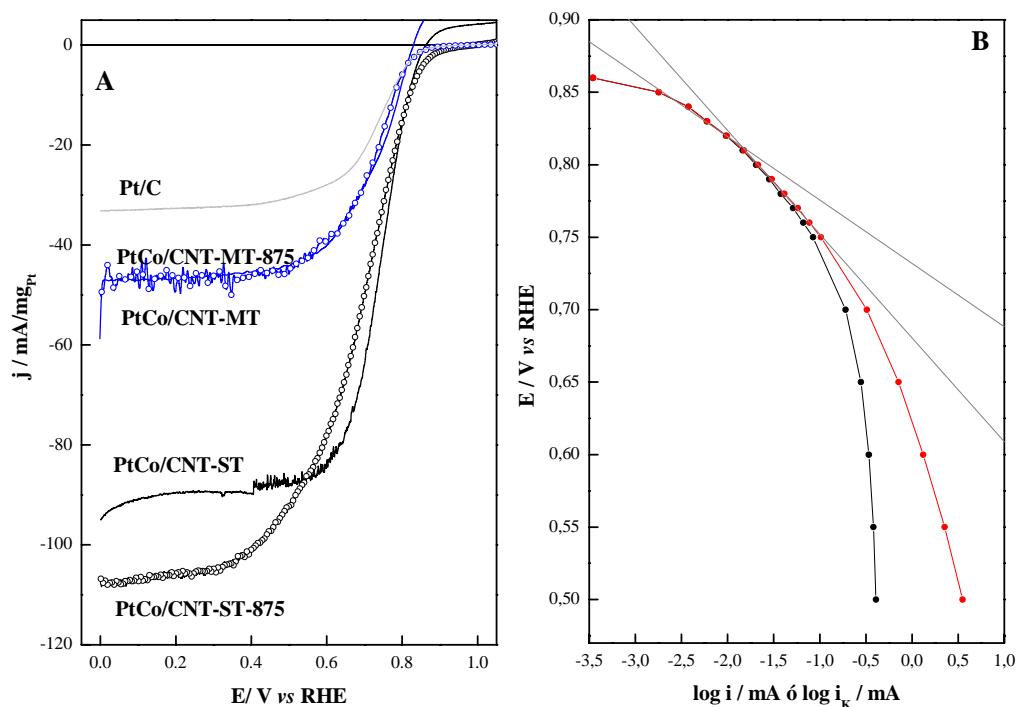


Figura 5.22- (A) VL en O_2 sat. a 2500 rpm y 1mVs^{-1} (H_2SO_4 0.5M); (O) Catalizadores tratados térmicamente y (—) frescos (B) Representación Tafel para el PtCo/CNT-ST; (—) corregida

Se observa que el potencial de inicio de la ORR está desplazado a valores más positivos en el catalizador PtCo/CNT-ST comparado con el PtCo/CNT-MT (Tabla 5.11). Exactamente la misma situación se da en los catalizadores tratados térmicamente. Además, la corriente de reducción alcanza mayores valores de intensidad en todo el rango de polarización en los catalizadores soportados sobre CNT-ST. Específicamente, el catalizador PtCo/CNT-ST muestra el mejor comportamiento en la reacción de reducción de oxígeno. Estos resultados demuestran que la oxofilicidad de los electrocatalizadores desempeña un papel clave en la ORR. En este caso, la intensidad de corriente de la Figura 5.22.A está normalizada a la cantidad de Pt depositada sobre el electrodo. Esto es debido a que, al igual que para los catalizadores Pt/CNTs, los μg de Pt depositados sobre el electrodo de trabajo variaron de un catalizador a otro (4.1 μg para PtCo/CNTs-ST, 8.8 μg para PtCo/CNTs-MT y 13.6 μg para Pt/C comercial).

Se calculó el número de electrones intercambiados en la ORR. El mecanismo de reducción de O_2 es vía 4 electrones en el caso del catalizador PtCo/CNT-ST ($n=4.6$), mientras que para el PtCo/CNT-MT ($n=2.8$) la reducción sucede vía 2 electrones. Estos mecanismos son consistentes con los resultados obtenidos por RDE en la ORR, ya que el PtCo/CNT-MT mostraba un mal comportamiento en la reacción en todo el rango de polarización, lo cual es debido a las pérdidas originadas por la formación de H_2O_2 .

Tabla 5.11- Parámetros cinéticos; (a) Inicio de la ORR; (b) densidad de corriente en la ORR a 0.7V; (c) BS: Bajo Sobrepotencial AS: Alto Sobrepotencial

Catalizador	E_{ORR} (mV) ^a	j a $E=0.7\text{V}^b$ (mA/ μg_{Pt})	Pendientes de Tafel (mV/dec) ^c BS / AS
PtCo/CNT-ST	863	63.7	53 / 72
PtCo/CNT-MT	829	27.9	38 / 96
PtCo/CNT-ST-875	994	49.8	54 / 99
PtCo/CNT-MT-875	990	28.3	58 / 101

Los valores de las pendientes de Tafel a altos y bajos sobrepotenciales fueron de 38 y 96 mV/dec para el PtCo/CNT-MT, y 53 y 72 mV/dec para el PtCo/CNT-ST (Tabla 5.11). Estos resultados coinciden con los obtenidos por Paulus y colaboradores⁸⁹ para catalizadores PtCo/C en la ORR. A modo de ejemplo, en la Figura 5.22.B, se representan las curvas de Tafel y las pendientes a alto y bajo sobrepotencial para el catalizador PtCo/CNT-ST.

5.4.2.3- Efecto del metanol en la Reacción de Reducción de Oxígeno

Con el fin de evaluar el efecto del metanol en el comportamiento de los catalizadores durante la ORR, se llevaron a cabo voltamperometrías lineales a 2500 rpm y 1mVs^{-1} en una disolución $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4/0.1\text{M MeOH}$ saturada de O_2 (Figura 5.23). En este caso la intensidad de corriente no está normalizada porque la cantidad de Pt en los electrodos fue siempre $15.5\text{ }\mu\text{g}$. Al igual que para los catalizadores Pt/CNTs, el electrodo de trabajo usado fue de carbón glassy con 0.28 cm^2 de área.

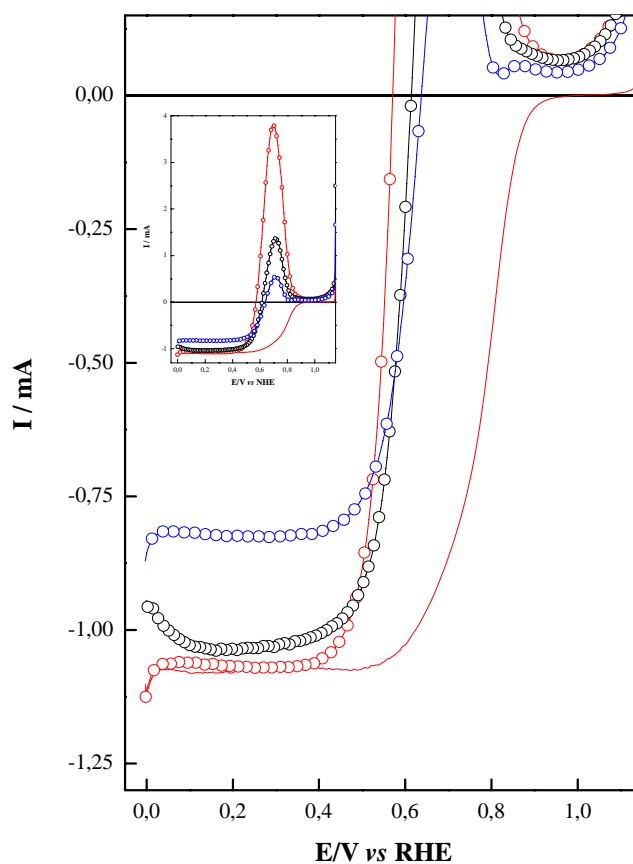


Figura 5.23- VL a 2500 rpm 1mVs^{-1} en H_2SO_4 0.5M y ausencia (—) y presencia de MeOH 0.1M (○).
(●) Pt/C, (●) PtCo/CNT-MT, (○) PtCo/CNT-ST

En la Figura 5.23 se observa un aumento del sobrepotencial de la ORR debido a la gran competencia que se produce entre la reacción de reducción de oxígeno y la de oxidación de metanol. En este caso, el potencial al cual predomina la ORR se desplazó unos 350 mV respecto al potencial de inicio de la ORR en ausencia de metanol. Al igual que en el caso de los catalizadores Pt/CNTs, tanto el PtCo/CNT-MT como el PtCo/CNT-ST no presentan un comportamiento adecuado en la ORR en presencia de metanol, ya que no son tolerantes a dicho alcohol.

5.4.3- MEDIDA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN MONOCELDA

Se estudió el comportamiento de los catalizadores como cátodos en pila de combustible alimentada con H_2/O_2 . Debido a la baja tolerancia al metanol de estos materiales no se han llevado a cabo medidas en monocelda tipo DMFC. Las condiciones de medida fueron las explicadas en el capítulo 3 de esta memoria (p. 86). En todos los casos se empleó como ánodo un catalizador comercial de Pt/C 40%wt. (Johnson Matthey). Las cargas de Pt fueron de $0.3 \text{ mg/cm}^2_{\text{MEA}}$ y $0.6 \text{ mg/cm}^2_{\text{MEA}}$ para ánodo y cátodo, respectivamente. En la Figura 5.24 se representan las curvas de polarización y de potencia para los catalizadores frescos.

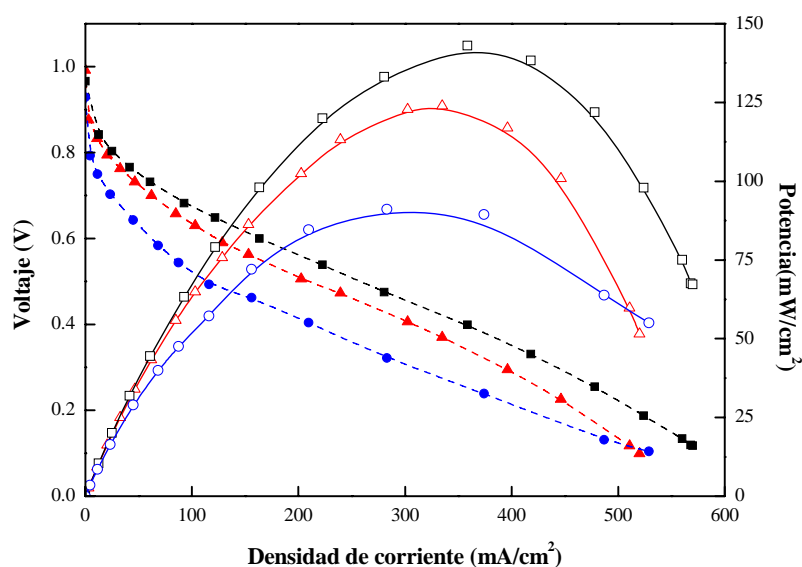


Figura 5.24- Curvas de polarización y de potencia del (□) PtCo/CNT-ST, (○) PtCo/CNT-MT y (Δ) Pt/C. Tcelda: 75°C. Ánodo: Pt/C 40%wt. $P_{H_2} = P_{O_2} = 3\text{bar}$. Humedad: 70°C. $Q_{O_2} = 200 \text{ mlmin}^{-1}$ $Q_{H_2} = 100 \text{ mlmin}^{-1}$

Como era de esperar, el comportamiento del catalizador PtCo/CNT-ST es el mejor en todo el rango de polarización. A la vista de la caracterización electroquímica llevada a cabo en el catalizador PtCo/CNT-ST tratado térmicamente, es de esperar un buen comportamiento del mismo como cátodo en pila de combustible de H_2/O_2 , ya que su actividad en ORR era muy parecida a aquella obtenida por el catalizador fresco.

En la Figura 5.25 se representan las curvas de polarización (línea punteada) y de potencia (línea continua) de las muestras PtCo/CNT-ST y PtCo/CNT-ST-875. En este caso el contenido de Pt en el ánodo fue de $0.3 \text{ mg/cm}^2_{\text{MEA}}$, mientras que en el cátodo se emplearon $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{MEA}}$. Se emplearon cargas muy bajas de catalizador comparadas con el resto de experimentos con el objetivo de encontrar las condiciones límite en las cuales la

monocelda puede trabajar. La temperatura de operación fue de 70°C. Las curvas obtenidas para el PtCo/CNT-ST son ligeramente superiores a las obtenidas para el catalizador PtCo/CNT-ST-875. No obstante, la cantidad de Pt empleada tanto en el cátodo como en el ánodo fue muy baja. Aun así, el comportamiento de ambos catalizadores es mejor que el mostrado por el PtCo/CNT-MT con cargas muy inferiores de Pt (contenido total de Pt en ánodo + cátodo: 0.5 mg/cm²_{MEA} y 0.9 mg/cm²_{MEA} para las muestras PtCo/CNT-ST y PtCo/CNT-MT, respectivamente), tal y como se deduce al comparar las Figuras 5.24 y 5.25.

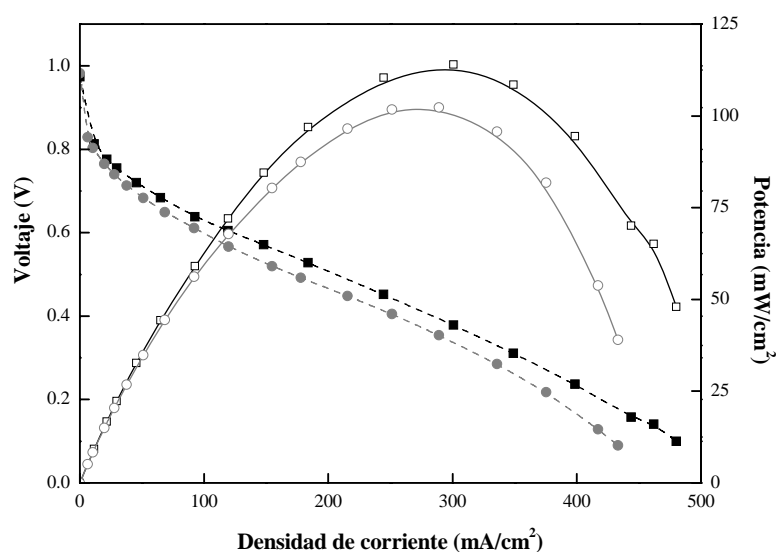


Figura 5.25- Curvas de polarización y de potencia del (□) PtCo/CNT-ST y (○) PtCo/CNT-ST-875. T_{celda}: 70°C. Ánodo: Pt/C 40%wt.

P_{H2} = P_{O2} = 3bar. Humedad: 70°C. Q_{O2} = 200 mlmin⁻¹ Q_{H2} = 100 mlmin⁻¹

5.5- CONCLUSIONES PARCIALES

✓ La cantidad y fortaleza de los grupos funcionales creados en la superficie de los nanotubos de carbono puede controlarse mediante la naturaleza del tratamiento de funcionalización. El tratamiento llevado a cabo a mayor temperatura, tiempo y concentración de la mezcla sulfonítrica no sólo condujo a una mayor formación de grupos funcionales en la superficie de los CNTs, sino que además éstos presentaron un carácter más ácido. Además es posible controlar la hidrofiliidad del soporte, efecto fundamental en el comportamiento catalítico de los catalizadores.

✓ La cantidad de nanopartículas metálicas ancladas en la superficie de los nanotubos está directamente relacionada con la cantidad de grupos C_π presentes en

la **superficie del carbón**. Los grupos C_{π} desaparecen según se incrementa la fortaleza del tratamiento de oxidación.

✓ **Un mayor número de grupos ácidos en la superficie del carbón da lugar a nanopartículas con una mayor dispersión y estabilidad.**

✓ **Las nanopartículas de Pt y PtCo soportadas sobre CNT-ST presentan un buen comportamiento en la reacción de reducción de oxígeno.**

✓ **Parece que la presencia de Co en las muestras bimetálicas aumenta la estabilidad de los catalizadores**, al menos comparándolos con sus homólogos monometálicos.

5.6- BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature 318 (1985) 162.
 - ² R.E. Smalley. "Formation and properties of C_{60} and the fullerenes". National Institute of Standards and Technology. Dic. 6-7, 1990.
 - ³ S. Iijima. Nature 354 (1991) 56.
 - ⁴ S. Iijima, T. Ichihashi. Nature 363 (1993) 603.
 - ⁵ D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers. Nature 363 (1993) 605.
 - ⁶ N. Grobert. Materials Today 10 (2007) 28.
 - ⁷ C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham, Eds. "The chemistry of nanomaterials" Cap. 8, p.208. Autores: A. Govindaraj, C.N.R. Rao. Wiley-VCH, 2004.
 - ⁸ C. Journet, P. Bernier. Appl. Phys. A 67 (1998) 1.
 - ⁹ R.A.H. Niessen, J. de Jonge, P.H.L. Notten. J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1484.
 - ¹⁰ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications". Springer-Verlag NY. 2001.
 - ¹¹ J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutarte, P. Geneste, P. Bernier, P.M. Ajayan. J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 7935.
 - ¹² P.M. Ajayan, S. Iijima. Nature 361 (1993) 333.
 - ¹³ J.L. Gómez de la Fuente, S. Rojas, M.V. Martínez-Huerta, P. Terreros, M.A. Peña, J.L.G. Fierro. Carbon 44 (2006) 1919.
 - ¹⁴ G.Q. Sun, J.T. Wang, R.F. Savinell. J. App. Electrochem. 28 (1998) 1087.
 - ¹⁵ S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.-M. Léger. J. Electroanal. Chem. 577 (2005) 223.

-
- ¹⁶ R. Bashyam, P. Zelenay. *Nature* 443 (2006) 63.
- ¹⁷ P. Ocón, P. Herrasti, S. Rojas. *Polymer* 42 (2001) 2439.
- ¹⁸ S. Von Kraemer, K. Winkander, G. Lindbergh, A. Lundblad, A.E.C. Palmqvist. *J. Power Sources* 180 (2008) 185.
- ¹⁹ S.H. Kang, T.-Y. Jeon, H.-S. Kim, Y.-E. Sung, W.H. Smyrl. *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B1058.
- ²⁰ G. Girishkumar, M. Rettker, R. Underhile, D. Binz, K. Vinodgopal, P. McGinn, P. Kamat. *Langmuir* 21 (2005) 8487.
- ²¹ A. Kongkanand, S. Kuwabata, G. Girishkumar, P. Kamat. *Langmuir* 22 (2006) 2392.
- ²² <http://www.nanotubeseu.com>
- ²³ M.M. Shaijumon, S. Ramaprabhu, N. Rajalakshmi. *App. Physics Lett.* 88 (2006) 31051.
- ²⁴ J. Prabhuram, T.S. Zhao, Z.K. Tang, R. Chen, Z.X. Liang. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5245.
- ²⁵ A.L. Ocampo, M. Miranda-Hernández, J. Morgabo, J.A. Montoya, P.J. Sebastian. *J. Power Sources* 160 (2006) 915.
- ²⁶ W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6292.
- ²⁷ Z.Q. Tian, S.P. Jiang, Y.M. Liang, P.K. Shen. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5343.
- ²⁸ Y.-T. Kim, T. Mitani. *J. Catal.* 238 (2006) 394.
- ²⁹ Z. Liu, X. Lin, J.Y. Lee, W. Zhang, M. Han, M.L. Gan. *Langmuir* 18 (2002) 4054.
- ³⁰ N. Rajalakshmi, H. Ryu, M.M. Shaijumon, S. Ramaprabhu. *J. Power Sources* 140 (2005) 250.
- ³¹ T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribarik, C. Pantea, T.W. Zerda. *Carbon* 40 (2002) 929.
- ³² J.H. Zhou, Z.J. Sui, P. Li, D. Chen, Y.C. Dai, W.K. Yuan. *Carbon* 44 (2006) 3255.
- ³³ S. Wang, G.Q. Lu. *Carbon* 36 (1998) 283.
- ³⁴ E. Antolini. *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 1.
- ³⁵ G.S. Szymanski, Z. Karpinski, S. Biniak, A. Swiatkowski. *Carbon* 40 (2002) 2627.
- ³⁶ J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña. *Carbon* 43 (2005) 3002.
- ³⁷ S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski. *Carbon* 35 (1997) 1799.
- ³⁸ C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. Catal. 115 (1989) 98.
- ³⁹ B.J. Meldrum, C.H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 861.
- ⁴⁰ I.I. Salame, T.J. Bandosz, *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2001) 252.

-
- ⁴¹ C.C. Chien, K.T. Jeng, *Matter. Chem. And Phys.* 99 (2006) 80.
- ⁴² D.Q. Yang, J.F. Rochette, E. Sacher, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7788.
- ⁴³ Y. Xing, L. Li, C.C. Chusuei, R.V. Hull, *Langmuir* 21 (2005) 4185
- ⁴⁴ K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 845.
- ⁴⁵ E. Antolini, F. Cardenilli, E. Giacommeri, G. Squadrito, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 133.
- ⁴⁶ M. Peuckert, T. Yoneda, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 944.
- ⁴⁷ M.L. Sattler, P.N. Ross, *Ultramicroscopy* 20 (1986) 21.
- ⁴⁸ M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* 261 (1989) 375.
- ⁴⁹ E. Antolini, *Mat. Chem. Phys.* 78 (2003) 563.
- ⁵⁰ M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4211.
- ⁵¹ E. Antolini, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2995.
- ⁵² A.H. Alexopoulos, A.I. Roussos, C.K. Kiparissides, *Chem. Eng. Sci.* 59(2004) 5751.
- ⁵³ P. Hernández-Fernández, S. Rojas, P. Ocón, J.L. Gómez de la Fuente, P. Terreros, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 77 (2007) 19.
- ⁵⁴ C.W.B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources* 173 (2007) 891.
- ⁵⁵ H. Estrade-Szwarckopf, *Carbon* 42 (2004) 1713.
- ⁵⁶ D.Q. Yang, J.F. Rochette, E. Sacher, *Langmuir* 21 (2005) 8539.
- ⁵⁷ S. Rojas, F.J. García-García, S. Järas, M.V. Martínez-Huerta, J.L.G. Fierro, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A* 285 (2005) 24.
- ⁵⁸ C. Force, A. Ruiz Paniego, J.M. Guil, J.M. Gatica, C. López-Cartes, S. Bernal, J. Sanz, *Langmuir* 17 (2001) 2720.
- ⁵⁹ P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* 225 (2004) 327.
- ⁶⁰ W.M.H. Sachtler, A.Y. Stakheev, *Catal. Today* 12 (1992) 283.
- ⁶¹ S.V. Gurevich, P.A. Simonov, A.S. Lisitsyn, V.A. Likholobov, E.M. Moroz, A.L. Chuvilin, V.N. Kolomiichuk, *React. Kinet. Catal. Lett.* 41 (1990) 211.
- ⁶² D.J. Suh, T.J. Park, *Carbon* 43 (1993) 427.
- ⁶³ G.C. Torres, E.L. Jablonski, G.T. Baronetti, A.A. Castro, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.D. Blanco, M.A. Peña Jiménez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 161 (1997) 213.
- ⁶⁴ P.A. Simonov, A.V. Romanenko, I.P. Prosvirin, G.N. Kryukova, A.L. Chuvilin, S.V. Bogdanov, E.M. Moroz, V.A. Likholobov, *Stud. Surf. Sci. Catal. Vol 118* (G. Poncelet et al., Eds) Elsevier, Amsterdam, 1998, p15.

-
- ⁶⁵ “Catalysis and Electrocatalysis at nanoparticle surfaces” eds. A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas. Marcel Dekker, Inc. New York 2003. Chapter 12 p. 428.
- ⁶⁶ G. García, J.A. Silva-Chong, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, E.R. González, E. Pastor, *Catal. Today* 116 (2006) 415.
- ⁶⁷ M.T.M. Koper, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, J.J. Lukkien, P.A.J. Hilbers. *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 6051.
- ⁶⁸ M. Inoue, T. Nishimura, S. Akamaru, A. Taguchi, M. Umeda, T. Abe, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4764.
- ⁶⁹ A. Hamnett. *Cat. Today* 38 (1997) 445.
- ⁷⁰ K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14433.
- ⁷¹ U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm. *J. Electroanal. Chem.* 495 (2001) 134.
- ⁷² U.A. Paulus, A. Wokaun, G.C. Sherer, T.J. Schimdt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4181.
- ⁷³ M. Neergat, A.K. Shukla, K.S. Gandhi. *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 373
- ⁷⁴ S. Koh, M.F. Toney, P. Strasser. *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2765.
- ⁷⁵ S. Koh, C. Yu, P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser. *J. Power Sources* 172 (2007) 50.
- ⁷⁶ M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart. *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2659.
- ⁷⁷ R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilsom, F. Garzon, D. Wood et al. *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904.
- ⁷⁸ H. Schulenburg, E. Müller, G. Khelashvili, T. Roser, H. Bönemann, A. Wokaun, G.G. Scherer. *J. Phys Chem. C* 113 (2009) 4069.
- ⁷⁹ D. Xu, W. Li, H. Duan, Q. Ge. *Catal. Lett.* 102 (2005) 229.
- ⁸⁰ A.S. Àrico, A.K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci. *App. Surf. Sci.* 172 (2001) 33.
- ⁸¹ A. K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M.S. Hedge. *J. Electroanal Chem.* 504 (2001) 111.
- ⁸² Y.G. Borodko, S.I. Vetchinkin, S.L. Zimont, I.N. Ivleva, Y.M. Shulga. *Chem. Phys. Lett.* 42 (1976) 264.
- ⁸³ U.B. Demirci. *J. Power Sources* 173 (2007) 11.
- ⁸⁴ T. Yajima, N. Wakabayashi, H. Uchida, M. Watanabe, *Chem. Commun.* (2003) 828

-
- ⁸⁵ A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Bedan, F. Hahn, J.-M. Leger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 444 (1998) 41.
- ⁸⁶ H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner. Appl. Catal. B: Environ. 56 (2005) 9.
- ⁸⁷ V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic. J. Phys. Chem. B 106 (2002) 11970.
- ⁸⁸ A.J. Appleby. Energy 11 (1986) 13.
- ⁸⁹ U.A. Paulus, A. Wokaun, G.C. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross. J. Phys. Chem. B 106 (2002) 4181.

6- Pt BASED CATALYSTS CONTAINING Ru AND Co **(PtCo/C AND PtCoRu/C)**

6.1- STATE OF ART	167
6.2- PHYSICO CHEMICAL CHARACTERIZATION	168
6.3- ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION	172
6.3.1- DETERMINACION OF THE ELECTRODE ACTIVE AREA	172
6.3.2- OXYGEN REDUCTION REACTION	173
6.3.3- EFFECT OF METHANOL IN THE OXYGEN REDUCTION REACTION	177
6.3.4- STUDY OF THE Ru-OXIDES AT DIFFERENT POTENTIALS BY XPS	184
6.4- PERFORMANCE EVALUATION IN A SINGLE CELL	189
6.5- PARCIAL CONCLUSIONS	192
6.6- BIBLIOGRAPHY	192

6- Pt BASED CATALYSTS CONTAINING Ru AND Co **(PtCo/C AND PtCoRu/C)**

The role of the Ru in the oxygen reduction reaction in the presence of methanol is investigated in this chapter. PtCo and PtCoRu nanoparticles supported on carbon Vulcan XC-72R have been synthesized following the polyol methodology, as it has been described in the third chapter of this thesis (p. 53-54). The samples are labelled as PtCo/C-EG (40 wt%, atomic ratio 1:1) and PtCoRu/C-EG (36 wt%, atomic ratio 5:3:2). Their performance as electrocatalysts in the oxygen reduction reaction as well as their methanol tolerance have been studied and compared with those obtained by a commercial Pt/C 40 wt% and PtRu/C 30 wt%. (Johnson Matthey, atomic ratio 1:1). Furthermore, the methanol oxidation reaction over the synthesized catalysts has been studied by means of DEMS in both forward and reverse scan during cyclic voltammetry. Valuable information for a better understanding of the role of the oxides formation has been obtained.

6.1- STATE OF ART

The development of direct methanol fuel cells has been attracting considerable attention as alternative power sources, especially for portable devices and small vehicles. The performance of this type of fuel cell is limited by various drawbacks, including kinetics constraints, catalyst poisoning and methanol cross-over from anode to cathode^{1,2}. The problem of methanol cross-over has been extensively studied^{3,4,5,6}: methanol adsorbs on Pt sites in the cathode, which produces a competition between the oxygen reduction reaction and the methanol oxidation reaction. The mixed potential, which results from these reactions occurring simultaneously, reduces the cell voltage, generates additional water and increases the required oxygen stoichiometric ratio. From the catalytically point of view the attention is paid to the development of catalysts that do not adsorb methanol under the typical operation conditions during the oxygen reduction reaction (ORR)⁷. This latter approach should be conducted in parallel to the developing of catalysts displaying superior performance in the ORR itself. Generally both approaches imply the preparation of bi- or even tri-metallic catalysts.

The study of methanol tolerant electrocatalysts can be divided in two main categories. The first one included non noble metal electrocatalysts based on chalcogenides^{8,9,10,11}, whereas the second approach used catalysts based on macrocycles of

transition metals^{12,13,14}. These materials have shown a good methanol tolerance, but their activity in the oxygen reduction reaction in methanol free electrolytes is rather poor as compared to those reached by Pt/C. Metallic alloys of non noble metal, namely PdCo/C^{15,16,17}, IrCo/C¹⁸, PdTi/C¹⁹, PdCoAu/C or PdFeIr/C²⁰, have also been investigated. Unfortunately despite methanol tolerance is superior to that obtained with Pt/C, their performance in the ORR does not meet the minimum criteria for cathode applications. The most successful approach so far is the synthesis of different Pt based alloys, i.e. PtPd/C²¹ or PtNi/C²².

An improvement in the oxygen reduction reaction occurs by alloying Pt with Co^{23,24,25,26}. In acid medium, Pt provides the lowest overpotential and the highest selectivity towards the direct oxygen reduction to water, yielding only a small amount of hydrogen peroxide^{27,28}. However, at potentials more positive than 0.7 V, Pt is covered by an oxide layer which impedes the adsorption O₂. In this sense, alloying Pt with Co modifies the oxophilicity of the particles producing an improvement of the kinetic in the ORR by impeding the formation of the oxide layer which competes with O₂ adsorption²⁹. On the other hand, alloying Pt with metals such as Mo, Sn or Ru results in electrocatalysts with improved tolerance to CO poisoning³⁰, is due to the so-called bifunctional effect³¹ as well as the ligand effect³². The promotional effect of Ru in the methanol or CO electrooxidation is observed at potentials less positive than 500 mV; at more positive potentials, Pt based electrocatalysts display higher oxidation current densities than PtRu ones^{33,34}. If methanol oxidation is studied by cyclic voltammetry reaching potentials more positive than 0.8 V^{35,36,37} a peculiar effect can be observed. Methanol oxidation (or the oxidation of the intermediate species generated during methanol oxidation) seems to be suppressed during the reverse scan. On the contrary, this feature is not observed over bare Pt electrocatalysts. So, the combination of the beneficial effect of Co in the ORR along with the Ru behaviour at high potentials may be translated in methanol tolerant electrocatalysts.

6.2- PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION

Figure 6.1 shows the X-ray diffraction patterns of the electrocatalysts. Reflections from the carbon support and the Pt fcc phase are observed (JPDS#04-0802). The presence of Co₃O₄ (JPDS#78-1970) and RuO₂ (JPDS# 73-1469) was also detected in the PtCoRu/C-EG sample. The reflections corresponding to the Pt fcc crystalline structure of

PtCo/C-EG and PtCoRu/C-EG are shifted to higher 2θ values as compared to those of Pt/C (grey dashed line). In agreement with Vergard's law, this shifting is due to a contraction of the Pt lattice. The lattice parameters of PtCo/C-EG and PtCoRu/C-EG are smaller than that of Pt/C, according to the contraction of the lattice due to the incorporation of Co and Ru (see Table 6.1). Pt exhibits a face centered cubic (fcc) structure, whereas Co and Ru exhibit a hexagonal close-packed (hcp) ones. Therefore it is difficult to assess the actual degree of alloying from the lattice constant values of the solids³⁸.

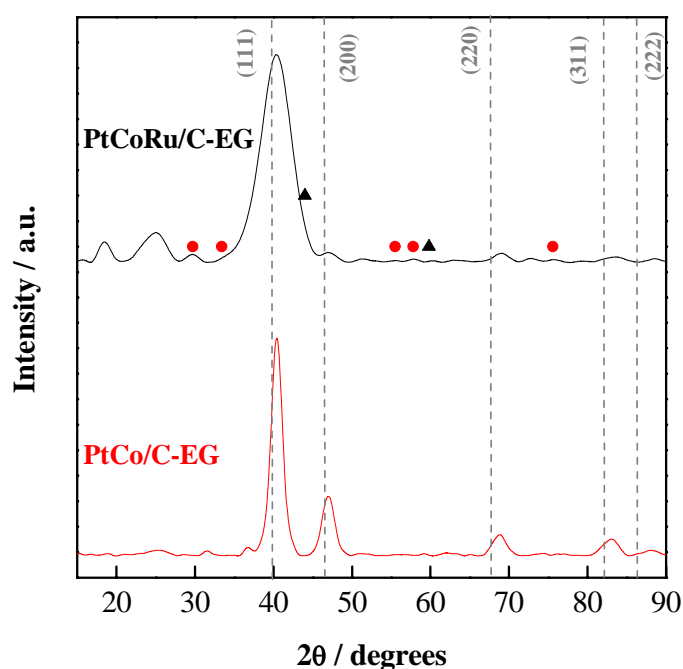


Figure 6.1- X-ray diffraction patterns of the electrocatalysts.

(●) RuO₂ (▲) Co₃O₄ (---) Pt fcc

Tabla 6.1- Structural parameters of the electrocatalysts (a) Metallic content determined from TXRF analysis; (b) Metallic content provided by the supplied (Johnson-Matthey)

Sample	Particle size (nm)	Cell parameter (Å)	Pt (wt%)	Co (wt%)	Ru (wt%)
PtCoRu/C-EG	5.5	$3.8356 \pm (0.0435)$	28 ^a	5 ^a	3 ^a
PtCo/C-EG	5.5	$3.8498 \pm (0.0220)$	30 ^a	10 ^a	---
Pt/C	3.5	$3.9075 \pm (0.0026)$	40 ^b	---	---

The particle size calculated by applying the Debye-Scherrer equation to the (200) reflections is ca. 5.5 nm. Admittedly, determining the grain size from the Scherrer equation has the shortcoming of neglecting contributions other than size broadening to the breadth

of the reflection. For instance, lattice strain effects, important for nanosized or alloyed particles are not considered³⁹. Nevertheless, it is a well accepted method for the comparison of particle size between similar particles. Furthermore, this value is in agreement with the average particle size deduced from the observation of the TEM images (5.14 ± 0.13 nm and 3.11 ± 0.04 nm for PtCo/C-EG and PtCoRu/C-EG, respectively). For the construction of the histograms more than 200 particles were considered. The TEM micrographs of the electrocatalysts reveal a good dispersion of the metallic nanoparticles and a narrow particle size distribution (Figure 6.2).

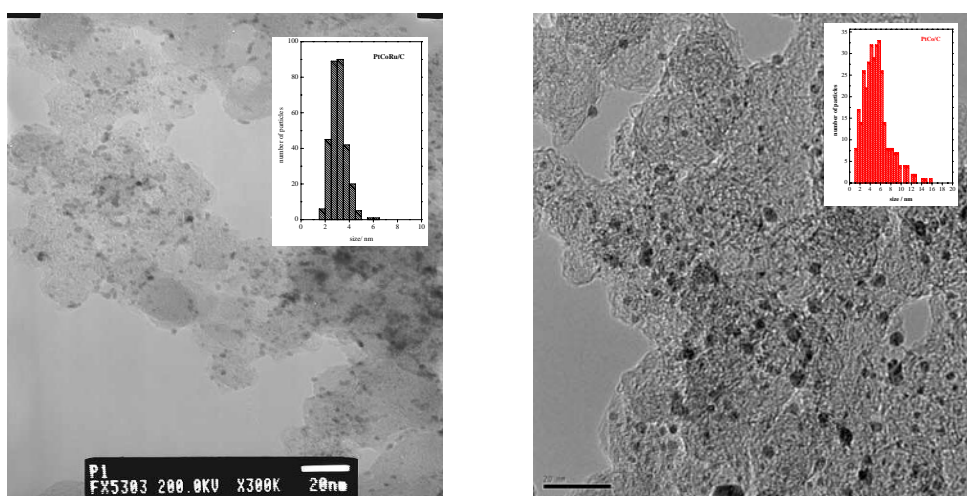


Figure 6.2- TEM micrographs and histograms of PtCoRu/C-EG (left) and PtCo/C-EG (right)

For a better understanding of the nature of the catalysts, samples were subjected to a temperature-programmed reduction between 25 and 875°C under H₂/Ar (10%wt. H₂). The protocol is described in more detail in the third chapter of this thesis (p. 66). The TPR profiles suggest the presence of metallic oxidized species in the bi and trimetallic catalysts. The hydrogen consumption between 250 and 600°C in the TPR analysis, depicted in Figure 6.3, is due to the reduction of Co₃O₄ to Co⁰ via CoO species⁴⁰. Such phases are present either as nanosized crystals or have an amorphous structure in PtCo/C-EG catalyst, explaining why are not detected in the XRD analysis, which is in good agreement with results reported by Salgado and col.⁴¹ for similar systems.

From 600°C, a hydrogen consumption process ascribed to graphite is observed in both samples. Peaks ascribed to hydrogen consumption by Pt were detected only in PtCo/C-EG sample (T ~ 150°C). The broad peak between 250 and 450°C in the PtCoRu/C-EG sample are due to simultaneous cobalt spinel and RuO₂ reduction⁴².

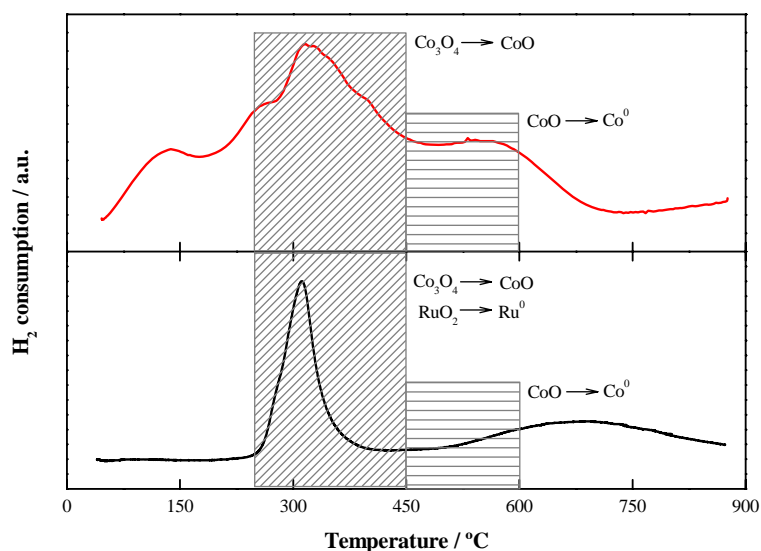


Figure 6.3- TPR profiles of (—) PtCo/C-EG and (—) PtCoRu/C-EG

Surface analysis by photoelectron spectroscopy of the Pt 4f, Ru 3p and 3d, O 1s, C 1s and Co 2p core levels were analyzed. The binding energy and relative abundance of surface species are collected in Table 6.2.

Tabla 6.2- XPS analysis of the O 1s, Pt 4f, Ru 3p and Co 2p core level regions. Binding energies are in eV. The relative abundance of each specie is between parenthesis.

Sample	O 1s	Pt 4f _{7/2}	Ru 3p _{3/2}	Co 2p _{3/2}
PtCoRu/C-EG	530.1 (50)	71.6 (70)	462.4	780.3 (71)
	531.3 (34)	73.2 (17)		782.6 (29)
	532.5 (16)	74.9 (13)		
PtCo/C-EG	530.2 (30)	71.4 (66)	---	779.5 (28)
	531.5 (42)	72.8 (24)		781.3 (72)
	532.6 (27)	74.5 (11)		
Pt/C	530.3 (44)	71.5 (55)	---	---
	531.5 (35)	73.1 (25)		
	532.6 (21)	74.9 (20)		

In all samples, the Pt 4f core level region consists of three doublets whose most intense Pt 4f_{7/2} peaks appear at binding energies of 71.4-71.6, 72.8 -73.2 and 74.5-74.9 eV, ascribed to Pt⁰, PtO and PtO₂ species, respectively⁴³. The amount of Pt reduces species is superior in the bi and trimetallic samples than in the commercial Pt/C. Furthermore, the relative abundance of the Pt⁰ species is higher in PtCoRu/C-EG than in PtCo/C-EG. This effect can be ascribed to the presence of Co, which avoids the formation of Pt oxides species due to its lower oxophilicity^{44,45}. The O 1s region is deconvoluted in three peaks whose maxima, centered at ca. 530.2, 531.4 and 532.6 eV, are ascribed to metallic oxides, C=O groups and C-OO species, respectively. The most intense Co 2p_{3/2} peak of the Co 2p

core level region displayed two components at binding energies of ca. 780 and 782 eV assigned to CoO and Co₃O₄ species.

Since the binding energy of the most intense Ru 3d core level overlaps with that of C 1s, the Ru 3p region was analyzed⁴⁶. The Ru 3p_{3/2} spectrum contains a single broad component at 462.4 eV usually ascribed to RuO₂ or RuO₂·xH₂O species^{47,48,49}.

The values of the atomic ratio determined from the XPS data are summarized in Table 6.3. The dispersion of the nanoparticles seems to be higher in PtCoRu/C-EG as compared to PtCo/C-EG (larger Pt/C atomic ratio in the former).

Table 6.3- Atomic ratio determined from XPS data

Catalyst	Pt/C	Co/C	Ru/C	Pt/Ru	Pt/Co
PtCoRu/C-EG	0.053	0.010	0.012	4.6	5.5
PtCo/C-EG	0.015	0.049	---	---	1.3

6.3- ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION

6.3.1- DETERMINATION OF THE ELECTRODE ACTIVE AREA

The CO_{ad} stripping analysis was carried out by pre-adsorbing CO at a constant electrode potential (50 mV) for 5 minutes. Then, the CO adlayer was stripped at 10 mVs⁻¹, starting at the adsorption potential and recording both faradaic and mass spectrometric current corresponding to CO₂ (m/z = 4). More details of the procedure are in chapter 3 (p. 80).

Figure 6.4.A shows the first and second cycle recorded during the CO_{ad} stripping analysis. The features of the hydrogen adsorption process are clearly observed in the voltammetry cycle recorded immediately after the CO_{ad} stripping cycle, in good agreement with the total CO_{ad} oxidation during the first cycle of the experiments. According to the mass spectrometric m/z = 44 signal (Figure 6.4.B), the onset potential of the CO₂ evolution peak follows the trend: PtRu/C < PtCoRu/C-EG < PtCo/C-EG < Pt/C. That is, Ru-containing samples commence to oxidize CO to CO₂ before. This situation is in line with the higher oxophilicity of the Ru-containing samples, which allows the nucleation of –OH species on the Ru centers at low potentials^{42,50}. These species are needed for the CO_{ad} electrooxidation (bifunctional mechanism)^{51,52}. The value of the electrode active area is higher in the Ru containing samples (listed in Table 6.4).

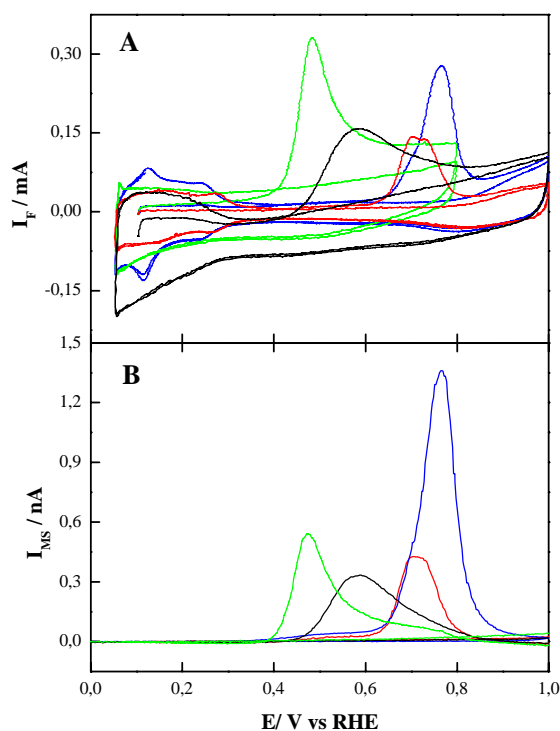


Figure 6.4- Simultaneously recorded cyclic voltammetry (A) and ion current $m/z = 44$ (B) on (—) Pt/C, (—) PtRu/C, (—) PtCo/C-EG and (—) PtCoRu/C-EG (0.1M H_2SO_4)

Table 6.4- Kinetic parameters; (a) current densities in the ORR at 0.7V;

(b) LO: Low Overpotential HO: High Overpotential

Catalysts	EAA (m^2/g_{Pt})	j_a at $E=0.7V^a$ (mA/cm^2)	Tafel slopes (mV/dec) ^b
			LO / HO
PtCo/C-EG	33.9	5.9	63/117
PtCoRu/C-EG	67.8	5.4	60/120
Pt/C	40.8	4.5	60/120
PtRu/C	95.1	1.7	62/123

6.3.2- OXYGEN REDUCTION REACTION

Previous to the study of the oxygen reduction reaction, a series of cyclic voltammograms were made to clean and activate the electrode surface. Figure 6.5 shows the cyclic voltammograms of PtCo/C-EG and PtCoRu/C-EG in 0.5M H_2SO_4 solution at 50 mVs^{-1} . For the sake of comparison, the voltammograms of the commercial Pt/C and PtRu/C are also depicted. On the Pt/C sample, the hydrogen adsorption/desorption features between 0 and 0.3 V, followed by the double layer potential region, are visible. The hydrogen adsorption/desorption features over PtCo/C-EG are also clearly observed. However, for the Ru-containing samples, the hydrogen adsorption/desorption become ill

resolved. Furthermore, a large capacitive current was observed in the Ru-containing samples, especially in PtRu/C. This is because the presence of Ru-oxide surface species are responsible of the increase of the double layer region current^{Error! Marcador no definido.42,53,54}.

Oxide formation on Pt/C commences at 0.75 V, being shifted to more positive potentials on the PtCo/C-EG sample. On the contrary, the onset of the formation of oxides over the Ru-containing catalysts is shifted towards less positive potentials. As explained in the previous section, the more facile nucleation of –OH species over Ru at potentials lower than 0.4 V is considered as the responsible of the enhancement of the CO tolerance displayed by PtRu bimetallic samples (bifunctional effect)^{51,52}. In spite of the relative low content of Ru on PtCoRu/C-EG samples (3% wt. Ru), its effect is evident commencing the oxide formation region at potentials ca. 0.6 V.

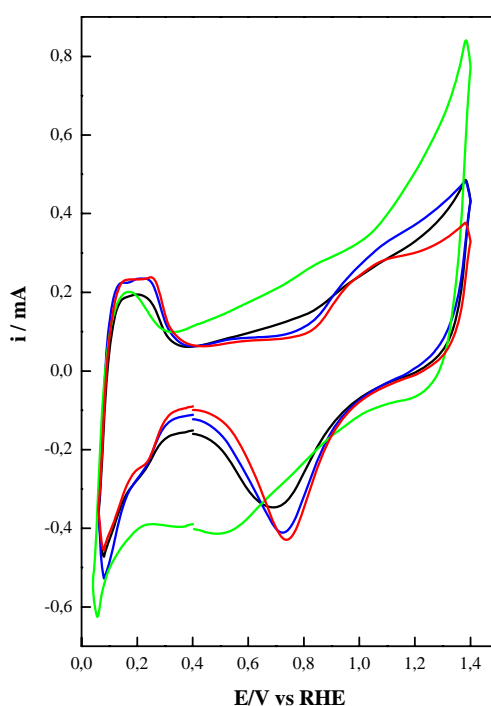


Figure 6.5- CV on (—) Pt/C, (—) PtRu/C, (—) PtCo/C-EG and (—) PtCoRu/C-EG recorded in 0.5M H₂SO₄ at 50 mVs⁻¹

The potential value of the anodic peak of the reverse sweep of the samples is also very informative. The peak position is shifted to less positive potentials on the Ru-containing samples because the oxide reduction is impeded. On the contrary, PtCo/C-EG facilitates the reduction process; the potential of the anodic peak on PtCo/C-EG is located at the most positive values of the series. Clearly, two antagonist effects coexist, whereas Ru promotes oxide formation shifting the onset potential to less positive values, the presence of Co impedes it, shifting the potential to more positive values with respect to that of the

Pt/C. This latter effect is also well documented and it accounts to the oxophilicity of the samples^{55,56,57}. It must be stressed that the presence of Ru not only favours the formation of oxides, but it also difficult their reduction during the reverse scan. This feature could turn out to be a great importance for the designing of methanol tolerant electrocatalysts for the oxygen reduction reaction.

The study of the oxygen reduction reaction has been carried out by means of the rotating disk electrode (RDE).

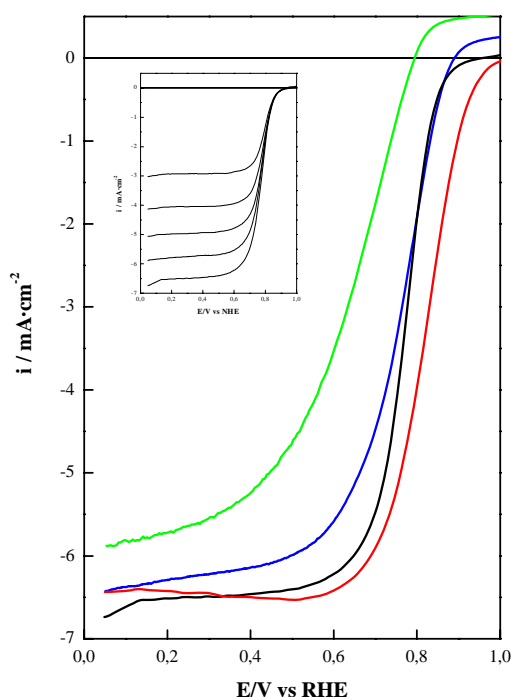


Figure 6.6- LSV during ORR on (—) Pt/C, (—) PtRu/C, (—) PtCo/C-EG and (—) PtCoRu/C-EG recorded in 0.5M H_2SO_4 at 2500 rpm and 1 mVs^{-1} . Inset- ORR profile on PtCoRu/C-EG at different rotation rates: 500, 1000, 1500, 2000 and 2500 rpm.

Figure 6.6 depicts the performance of PtCoRu/C-EG, PtCo/C-EG, Pt/C and PtRu/C samples in the ORR at 2500 rpm. Both PtCo/C-EG and PtCoRu/C-EG samples display a similar performance on the ORR reaction. Nevertheless, the performance of PtCo/C-EG is the best of the series, displaying lower overpotentials in the kinetic and mixed controlled regions of the ORR than PtCoRu/C-EG and Pt/C (Table 6.4). Also, the onset of the ORR on PtCo/C-EG is found at the most positive potential value of the series. The positive effect of Co on the ORR accounts to the increasing amount of Pt sites for the adsorption of O_2 . For the sake of comparison, the performance of a commercial PtRu/C catalyst is also depicted in Figure 6.6. It can be observed that its performance in

the ORR is rather poor. In fact, PtRu/C is suitable for the anodic oxidation of alcohols rather than for the reduction of O_2 .

The inset to the Figure 6.6 depicts the polarization curves recorded during the oxygen reduction reaction on PtCoRu/C-EG at rotation rates from 500 to 2500 rpm. All samples display a similar pattern with the rotation rate, increasing the diffusion-limiting currents with electrode rotation. Three different regions can be distinguished for each rotation rate: the diffusion-limited region, between 0.0 and 0.5 V; the mixed control region, from 0.5 to 0.8 V; and the kinetic control region, from 0.8 V.

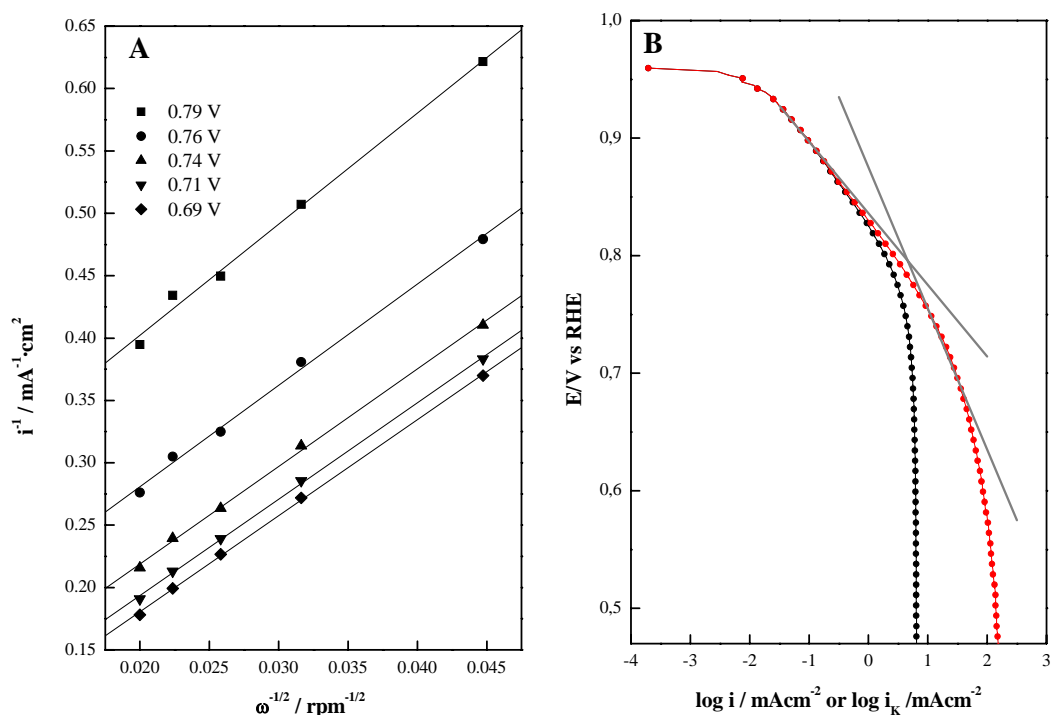
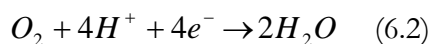
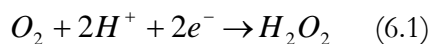


Figure 6.7- (A) Koutecky-Levich plots for the ORR on PtCoRu/C-EG at various potentials extracted from the data in the inset of Fig. 6.6 (B) (—) Tafel and (—)corrected Tafel plots for PtCoRu/C-EG

Following the methodology described in the third chapter of this thesis (p. 71-74), it is possible to calculate the most relevant kinetic parameters which describe the oxygen reduction reaction. Figure 6.7.A depicts the Koutecky-Levich plots for the ORR recorded on PtCoRu/C-EG sample. These plots are straight lines with a non-zero intercept. This deviation could be related with internal diffusion phenomena due to the presence of a Nafion layer surrounding the metallic nanoparticles. Notwithstanding, the Nafion film is extremely thin, so its resistance is sufficiently small to be neglected (typically $0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{mA}^{-1}$)⁵⁸.

According to the Levich equation (chapter 3, p. 71, eq. 3.9), the number of electrons involved in the oxygen reduction reaction can be obtained from the data of the Koutecky-Levich plots. The ORR may proceed either partially, in a two-electron-transfer process (reaction 6.1), or completely, in a four-electron-transfer process (reaction 6.2), yielding H_2O_2 and H_2O , respectively.



The number of electrons calculated for both PtCo/C-EG and PtCoRu/C-EG is ca. 3.8, indicating a preferential four-electron pathway reaction on those electrocatalysts.

The kinetic analysis of the catalysts was further completed with the Tafel plots. The mass transport effect has been corrected as described in chapter 3 (p. 74). From the Tafel plots depicted in Figure 6.7.B, it can be observed that the mixed control appears at potentials of ca. -0.8 V. The values of the Tafel slopes are collected in Table 6.4. All catalysts show values of ca. $2.3 \cdot RT/F$ and $2 \times 2.3 \cdot RT/F$ at low and high overpotentials, respectively. These results are in line with those found for analogous systems^{24,59}. These variations in Tafel slopes reflect the influence of the different adsorption isotherms, and can be interpreted as a change in the O_2 reduction mechanism⁶⁰.

In summary, PtCo/C-EG is the best catalyst for the ORR. The performance of the trimetallic sample on the ORR is rather similar to that of the commercial Pt/C in spite of the lower amount of Pt in the former. The performance of the commercial PtRu/C catalyst in the ORR is worst than that of the other samples. Thus far, it seems reasonable to assume that Ru either has no effect on the ORR other than acting as a diluting species or it actually impedes the reaction by acting as a poison species. On the contrary, the presence of Co seems to favour the ORR.

6.3.3- EFFECT OF METHANOL IN THE OXYGEN REDUCTION REACTION

To investigate the catalysts' tolerance to methanol during the oxygen reduction reaction, different experiments were done. As discussed in previous sections, Ru is added to Pt based electrocatalysts to promote CO oxidation at less positive potentials than Pt alone. On the other hand, as observed in Figure 6.5, the presence of Ru favours the

formation of irreversible oxide-layers especially after excursions to potentials more positive than 1.0 V. In fact, a careful inspection of already published papers reveal how, contrary to the process over Pt/C, the methanol oxidation reaction over PtRu/C shows very low oxidation currents in the reverse sweep^{35,36,37}. With these considerations in mind, the oxygen reduction reaction in the presence of methanol was studied. Previously, the methanol oxidation reaction in oxygen free atmosphere was studied by cyclic voltammetry.

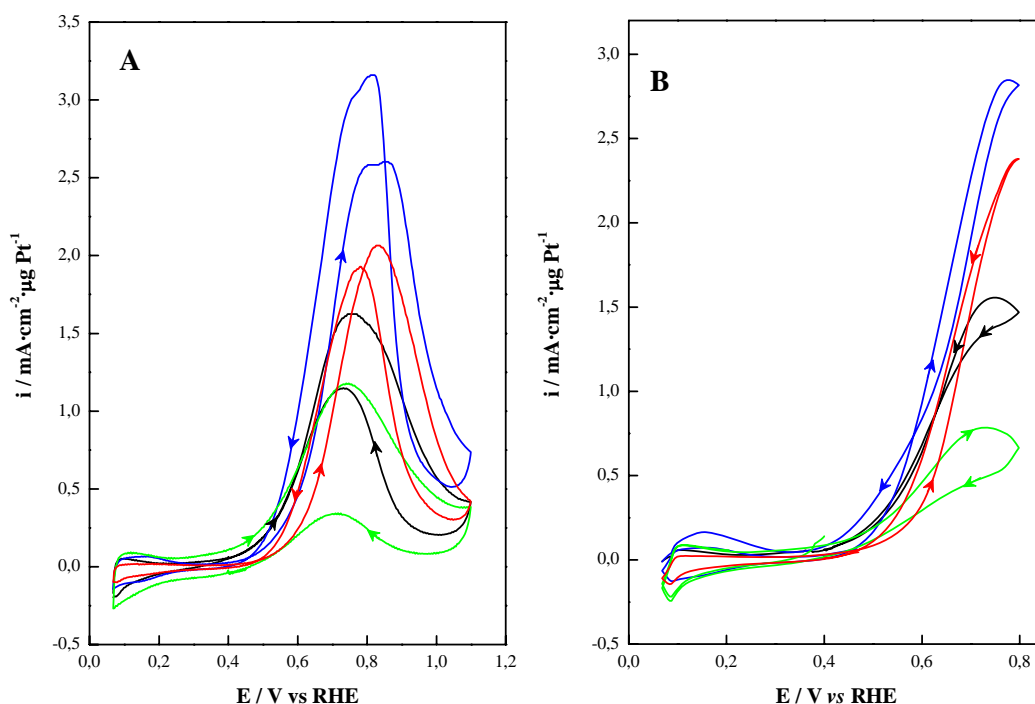


Figure 6.8- CV recorded at 10 mVs⁻¹ in 0.5M H₂SO₄/0.1M MeOH on (—) Pt/C, (—) PtRu/C, (—) PtCo/C-EG and (—) PtCoRu/C-EG

The methanol oxidation profiles on the catalysts are depicted in Figure 6.8. Note that the current density has been normalized both to the geometric area of the electrode (0.071 cm²) and to the actual Pt content of the electrodes (10.3, 9.6, 13.7 and 6.8 μg for PtCo/C-EG, PtCoRu/C-EG, Pt/C and PtRu/C, respectively). It can be observed that for the Ru-containing electrodes the onset of the methanol oxidation process in the forward scan is shifted to the less positive potentials. Noticeably, the extension of the methanol oxidation reaction on the Ru-containing samples is the lowest of the series and it appears to be related to the actual Ru content on the electrodes (Table 6.5). The onset of the oxidation process is shifted to less positive potentials and the i_{pr}/i_{pf} ratio is the lowest of the series. The i_{pr}/i_{pf} (i_{pr} : reverse peak current density; i_{pf} : forward peak current density) ratio can be taken as a descriptor of the catalytic performance; the higher the value, the better

the methanol electrooxidation is⁶¹, at least in terms of faradaic current. For the Ru-containing samples, the value depends strongly on the window potential studied. Thus, if the potential excursions to positive values is stopped at 1.1 V (Figure 6.8.A), the i_{pr}/i_{pf} ratio value is rather low, however, it increase by twofold when potential excursions were stopped at 0.8 V (Figure 6.8.B). The most remarkable issue is the fact that the presence of Ru seems to impede the oxidation of methanol at potentials where the oxygen reduction reaction usually takes places.

Table 6.5- Kinetic parameters obtained for the MOR. (a) Ratios calculated from the data of Figure 6.8 (b) CO₂ efficiency calculated from the DEMS experiments (Figure 6.9)

Catalysts	i_{pr}/i_{pf}^a		CO ₂ efficiency (%) ^b
	0.8 V	1.1 V	
PtCo/C-EG	1.0	0.9	73.8
PtCoRu/C-EG	0.9	0.7	61.1
Pt/C	1.0	1.2	63.3
PtRu/C	0.6	0.3	95.5

Thus far it is obvious that Ru promotes the methanol reaction at lower potentials. On the other hand, the more positive the potential, the lower the Ru promotional effect is. It seems that Ru oxides species formed at high potentials could to impede the methanol adsorption or to modify the oxidation mechanism. This latter possibility has been explored by Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS). Both the technique and the experimental protocol are explained in chapter 3 (p. 76-80). Figure 6.9 depicts the cyclic voltammograms recorded during methanol electrooxidation on the different catalysts along with the I_{MS} -E response recorded during the formation of CO₂ ($m/z = 44$) and methylformate ($m/z = 60$). It must be noted that the amount of metal was the same in all the electrodes during DEMS measurements (15.5 μ g). Methylformate results from the reaction between formic acid and methanol, being its presence indicative of the formation of formic acid and formaldehyde as intermediates in the MOR^{62,63}. The methanol oxidation reaction commences at lower potential on the Ru-containing samples. The onset potentials of the CO₂ evolution are 0.28 and 0.34 V, respectively, for PtRu/C and PtCoRu/C-EG, being of ca. 0.55 for the Ru-free samples. The contribution of CO₂ formation to the total faradaic current in one full potential cycle is higher in PtRu/C (Table 6.5). The CO₂ efficiency on Ru-containing samples is the same in the forward and reverse scans (Figure 6.10). This similar products distribution in both scans indicates a similar methanol

oxidation mechanism in either sweep (forward and reverse), not being affected by the oxides species formed at high potentials.

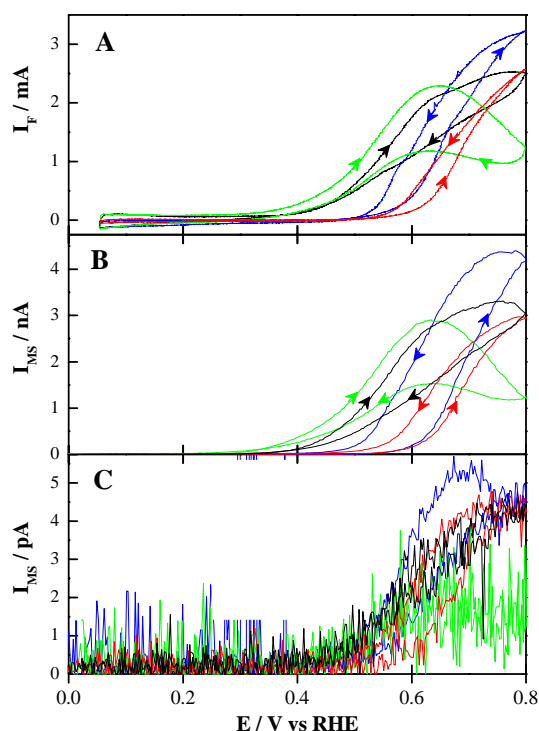


Figure 6.9- Simultaneously recorded cyclic voltammetry (A) and ion current $m/z = 44$ (B) and $m/z = 60$ (C) on (—) Pt/C, (—) PtRu/C, (—) PtCo/C-EG and (—) PtCoRu/C-EG in 0.2M MeOH+ 0.1M H_2SO_4 . Scan rate: 10 mVs^{-1}

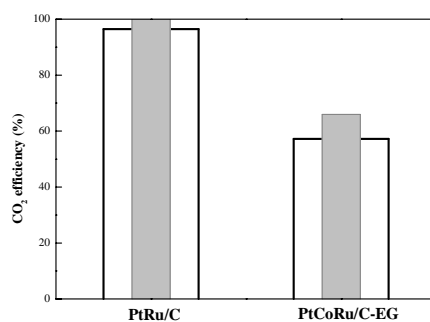


Figure 6.10- CO_2 efficiencies for methanol oxidation in both forward (white) and reverse (grey) scan

So, may be Ru impedes the methanol adsorption at high potentials due to the formation of any type of Ru oxide, improving the methanol tolerance of the catalysts. In order to corroborate this hypothesis, the oxygen reduction reaction in the presence of methanol was studied by means of RDE at 2500 rpm. Figure 6.11 shows the j - E response obtained from linear sweep voltammetry experiments recorded on the different electrodes.

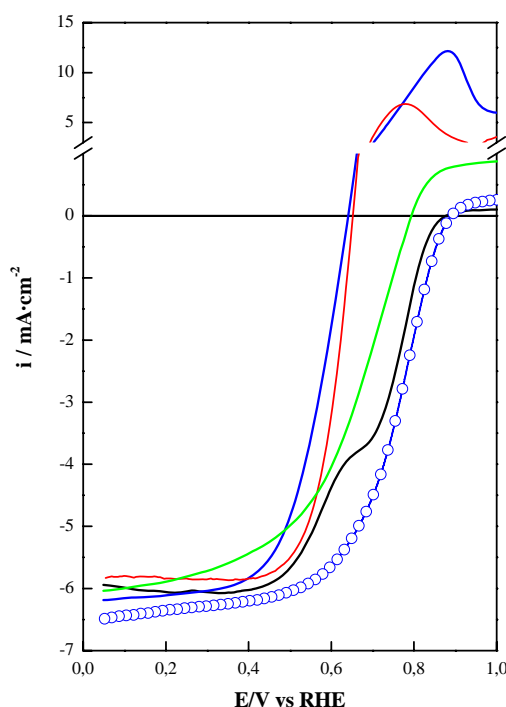


Figure 6.11- LSV during ORR in 0.5M H₂SO₄ + 0.1M MeOH at 2500 rpm and 1 mVs⁻¹ on (—) Pt/C, (—) PtRu/C, (—) PtCo/C-EG and (—) PtCoRu/C-EG; (●) Pt/C in MeOH-free solution

In the absence of methanol, PtCo/C-EG is the best of the series and the trimetallic electrode also shows a significant performance in the ORR, similar to that of Pt/C (Figure 6.6, p. 175). This scenario changes drastically if methanol is added to the reaction medium. The performance of Pt/C and PtCo/C-EG in the ORR is affected severely. In fact, the predominant process on those electrodes is the methanol oxidation reaction (MOR) as deduced from the net positive current observed at potentials more positive than 0.58 V. On the other hand, the performance of PtRu/C and PtCoRu/C electrodes in the ORR is only slightly modified by the presence of methanol. Under these reaction conditions (high potential), both methanol oxidation and oxygen reduction reactions can take place simultaneously. In principle a fraction of the active sites available for the ORR could be blocked (poisoned) by adsorbed species arising from the methanol oxidation reaction and/or by methanol itself (Figure 6.12). To complicate the picture even more, at potentials more positive than 0.9 V, Pt-oxide formation occurs and both ORR and MOR are hindered.

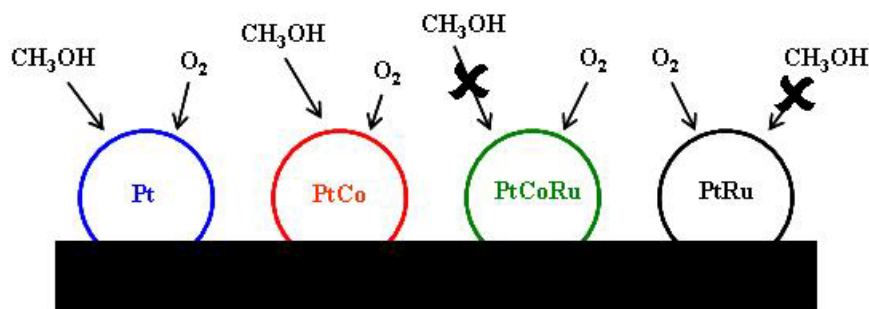


Figure 6.12- Schema of the catalysts in contact with O_2 and methanol

In the region between 0.40 and 0.85 V, the sign of the net current depends on the chemical nature of the electrodes. As stated above, MOR predominates over the ORR on Pt/C and PtCo/C-EG electrodes, yielding positive currents. On the other hand, PtRu/C and PtCoRu/C-EG promote the ORR even in the presence of methanol as evidenced by the negative current. This inhibition of the methanol oxidation reaction on these electrodes ought to be attributed to the presence of Ru rather than Co, since the performance of PtCo/C-EG is strongly affected by the presence of methanol. Furthermore, this result illustrates how Ru, even at such high potentials, remains on the electrode; otherwise the performance of the electrodes on the ORR should resemble to that of Pt/C or PtCo/C-EG. The performance of Ru is somehow unexpected since Ru is known to promote methanol oxidation on PtRu/C electrocatalysts. However, as it has been discussed thoroughly in previous sections, the ability towards methanol oxidation on Ru-containing electrodes emerges at potentials less positive than ca. 0.5 V. If the electrode is exposed to more positive potentials, the promotional effect of Ru in the methanol oxidation reaction is suppressed. During the study of the ORR, the electrodes operate at potentials where the Ru oxides are not reduced yet. Therefore, methanol oxidation is not favoured over the Ru-containing electrodes. On the contrary, and in good agreement with data depicted in Figure 6.8 the magnitude of the methanol electrooxidation over Pt/C and PtCo/C-EG is rather high, almost as good as during the forward scan. Precisely those electrodes display the highest oxidation current during the ORR in the presence of methanol (Figure 6.11).

This concept is graphically illustrated in Figure 6.13, where the performance of PtCoRu/C-EG in the ORR in the presence of methanol is superimposed to its voltammogram obtained in methanol free solution. It can be observed that only at the potential regions where the oxides are reduced, the sample commences to oxidize methanol. This feature reveals the importance of the reversibility of the oxide region for the oxidation of methanol.

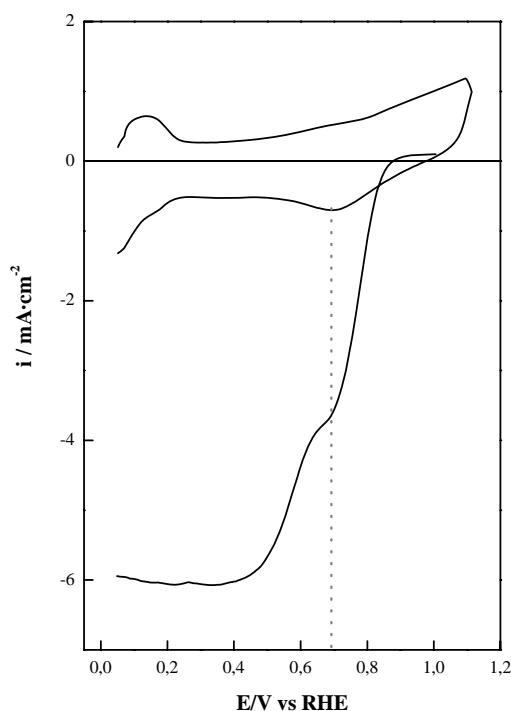


Figure 6.13- LSV recorded at 1 mVs⁻¹ in 0.5M H₂SO₄ + 0.1M MeOH (O₂ sat.) and CV recorded at 10 mVs⁻¹ in 0.5M H₂SO₄ (Ar sat.) on PtCoRu/C-EG

In any case, PtCoRu/C-EG reduces oxygen more easily in the presence of methanol than Pt/C. A series of step potential from 0.05 to 0.6 V in the presence of methanol have been carried out in a 0.5M H₂SO₄/0.1M CH₃OH solution saturated with argon and oxygen for Pt/C and PtCoRu/C-EG (Figure 6.14). It can be seen the oxidation of methanol is favoured on the trimetallic sample when there is no oxygen; whereas if the chronoamperometry (CA) is carried out in the presence of O₂, the faradaic oxidation current is lower in the PtCoRu/C-EG catalyst. The oxygen reduction reaction is favoured on the trimetallic sample even at potentials where the Ru-oxide species reduction is taking place.

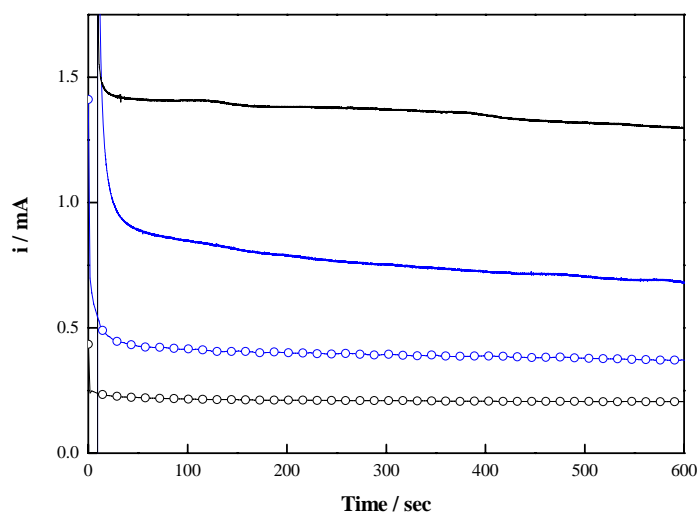


Figure 6.14- CA recorded in (○) O₂ and (—) Ar saturated 0.1M MeOH + 0.5M H₂SO₄ on Pt/C (blue) and PtCoRu/C-EG (black). Step potential from 0.05 to 0.6 V

6.3.4- STUDY OF THE Ru-OXIDES AT DIFFERENT POTENTIALS BY XPS

Thus far, it has been hypothesized on how certain Ru-oxide species impede methanol electrooxidation. Such species should be formed at high positive potentials (>0.8 V) and must be stable under such conditions. In order to confirm the presence of such Ru-oxide phases, PtCoRu/C-EG was analyzed by means of XPS. For this study, a dispersion of PtCoRu/C-EG in isopropanol was deposited onto a 12.7 mm diameter carbon planchet for electron microscopy applications. The sample was dried and used as the working electrode in an electrochemical cell as described below. The electrodes were subjected to a constant potential program of 0.8 and 1.2 V in 0.5M H₂SO₄ during 60 seconds. The electrode was removed and immediately placed into the analysis chamber of the XPS device. To avoid oxidation from air exposure, the electrode was covered with isooctane. During the experiments conducted at 1.2 V, oxygen evolution was so vigorous that the PtCoRu/C-EG sample was detached from the graphite planchet. To overcome this issue, a nafion film covering the electrode was applied before the electrochemical experiments. In this manner no catalyst leaching was observed. For comparison, the XPS analysis of the fresh electrode was also carried out. A scheme of the experiment approach is depicted in Figure 6.15.

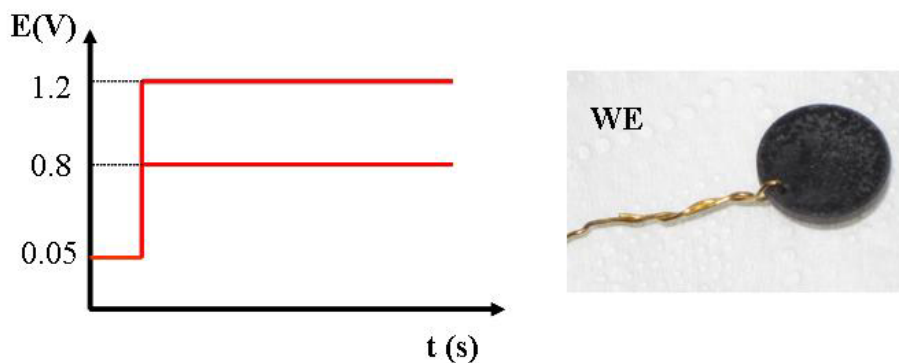


Figure 6.15- Step potentials applied (left) on the carbon plachet covered by the PtCoRu/C-EG ink (right)

Figure 6.16 depicts the Ru $3p_{3/2}$ core level region of the three samples. After excursions to 0.8 V, the Ru $3p_{3/2}$ core level region is similar to that of the fresh sample. Remarkably, when the electrode is subjected to a program potential of 1.2 V, a further Ru component at 466.7 eV appears. The amount of this species accounts to ca. 40 at.% of all Ru on the sample (see Table 6.6). The Ru 3p core level region of a reference sample, tetra-n-propylammounium perruthenate (VII) was also recorded.

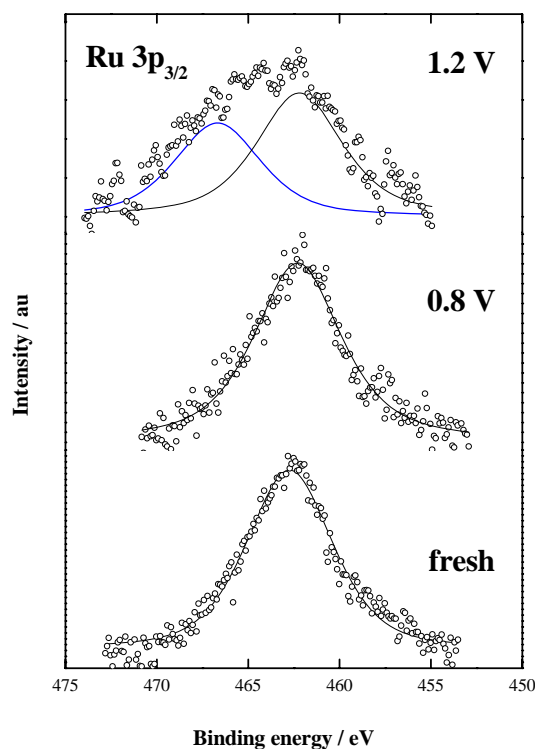


Figure 6.16- Evolution of the Ru species detected by XPS analysis of Ru 3p core level region of PtCoRu/C-EG

Table 6.6- BE (eV) of core electrons of PtCoRu/C-EG subjected to different treatments.

(a) tetra-n-propylammonium perruthenate (VII), 98% (Alfa Aesar)

Treatment	Pt 4f _{7/2}	Ru 3p _{3/2}
Fresh	71.6 (70) 73.2 (17) 74.9 (13)	462.4
0.8 V	71.4 (49) 72.5 (39) 74.2 (12)	462.5
1.2 V	71.9 (66) 73.5 (23) 75.1 (12)	462.3 (58) 466.7 (42)
Ru(VII) ^a	---	463.6 (70) 466.3 (30)

Indeed, there is lack of data concerning to binding energy of Ru 3p core level in upper valence Ru oxides. Àrico and col.⁶⁴ and Raman and col.⁶⁵ have ascribed the presence of Ru 3p peak at ca. 467 eV (or higher) to RuO₂·xH₂O. Such assignment was done based in those made by Rolinson and col.. However, this latter reference deals with Ru 3d instead of Ru 3p core levels. Extrapolation of the binding energy of the Ru 3d core level energy to the Ru 3p core level is not straightforward. The assignments made by Rolinson and col. in the Ru 3d core level region as well as the extrapolations made by Àrico and Raman and col. to the Ru 3p core level region appear in the Table 6.7.

Table 6.7- B.E. of Ru 3d_{5/2} and Ru 3p_{3/2} peaks

Ru species	B.E. of Ru 3d _{5/2} (eV) Rolinson and col.	B.E. of Ru 3p _{3/2} (eV) Àrico and col.	B.E. of Ru 3p _{3/2} (eV) Raman and col.
Ru ⁰	280.1	461.9	461.4
RuO ₂	280.9	463.7	463.3
RuO ₂ ·xH ₂ O	282.0	467.9	467.2
Ru species	B.E. Ru 3p _{3/2} – B.E. Ru 3d _{5/2} (eV)		
Ru ⁰	181.8	181.3	
RuO ₂	182.8	182.4	
RuO ₂ ·xH ₂ O	185.9	185.2	

The difference between the B.E. of the Ru 3p_{3/2} and the Ru 3d_{5/2} for each specie should be the same in a correct extrapolation of the B.E. values. For the data showed in Table 6.7, the Ru 3p_{3/2} peak obtained at 467 eV has a difference of ca. 3 eV compared with the other two peaks located at minor B.E. Therefore, proper assignments of the high binding energy value core level of Ru 3p are necessary. In any case, the high binding energy value found in the spectrum of PtCoRu/C-EG after being subjected to 1.2 V treatment suggest the presence of an upper valence Ru oxide, probably RuO₄ or RuO₃. The latter

species is only stable in the vapour phase at temperatures above 1200°C. Similarly, RuO_4 has been described as unstable and volatile. However, RuO_4 formation under the reaction conditions similar to those reported in here, i.e. acidic media and anodic evolution of O_2 is documented^{66,67,68}. A distinct XPS peak at binding energy of ca. 283 eV is ascribed to the presence of RuO_4 or a satellite peak due to excitation of the RuO_2 plasmon⁶⁹. Alas, the binding energy of the corresponding Ru 3p core level peaks is not given.

The Ru 3d core level XPS spectrum of PtCoRu/C-EG was also analyzed. However, the Ru 3d signal is overlapped by that of C 1s. A Ru $3d_{5/2}$ contribution at 281.5 eV is observed (Figure 6.17). The signal is quite broad, suggesting the presence of a peak at ca. 283 eV. However, the presence of the more intense C 1s peaks makes the Ru $3d_{5/2}$ signal difficult to interpret.

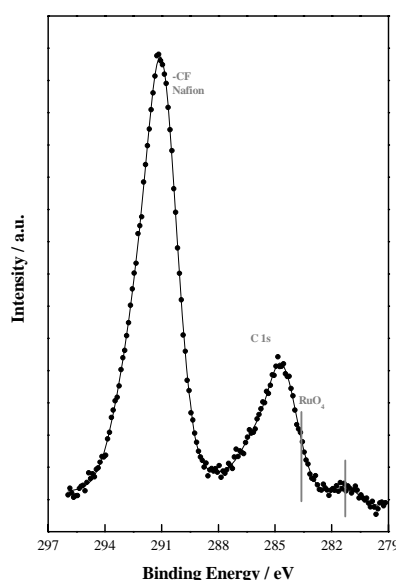


Figure 6.17- C 1s + Ru 3d core level region of PtCoRu/C-EG after constant potential program of 1.2 V

Therefore, for a proper assignment of the Ru 3p core level, the binding energy of a commercial perruthenate sample, tetra-n-propylammonium perruthenate (VII), has been recorded (Table 6.6). The most intense Ru $3p_{3/2}$ peak of the Ru 3p doublet displays two components at 463.6 and 466.3 eV. The former peak can be ascribed to Ru(III) or Ru(IV) species whereas the latter one can be associated to the presence of the expected Ru(VII) ones. As to why the commercial perruthenate sample displays two contributions it can be speculated about the low stability of upper oxides either under ambient atmosphere or into the analysis chamber of the XPS.

This study reveals how under ORR reaction conditions, potentials more positive than 1.1 V in the presence of oxygen, upper oxide Ru species more likely as Ru (VII) or higher are formed. The presence of these upper oxide Ru species impedes methanol electrooxidation, favouring the oxygen reduction reaction. The role of the Ru on the Pt or PtCo-containing samples must be that of impeding methanol adsorption since otherwise it will be oxidized immediately yielding a net oxidation current instead of the reduction current recorded in the experiment depicted in Figure 6.11.

The oxygen reduction reaction carried out in presence of methanol (Figure 6.11) evidenced that the Ru is not removed out of the PtCoRu/C-EG electrode after the experiments (ORR profiles were completely different to those obtained for Pt/C and PtCo/C-EG samples). In addition to recording the Ru 3p spectra of the PtCoRu/C-EG sample subjected to different potential program, the Pt 4f core level region was also analyzed (Figure 6.18). The Pt 4f_{7/2} region contains three peaks ascribed to Pt⁰, PtO and PtO₂. The proportion of each Pt species was almost constant in the fresh sample and in the electrode subjected 1.2 V (Table 6.6).

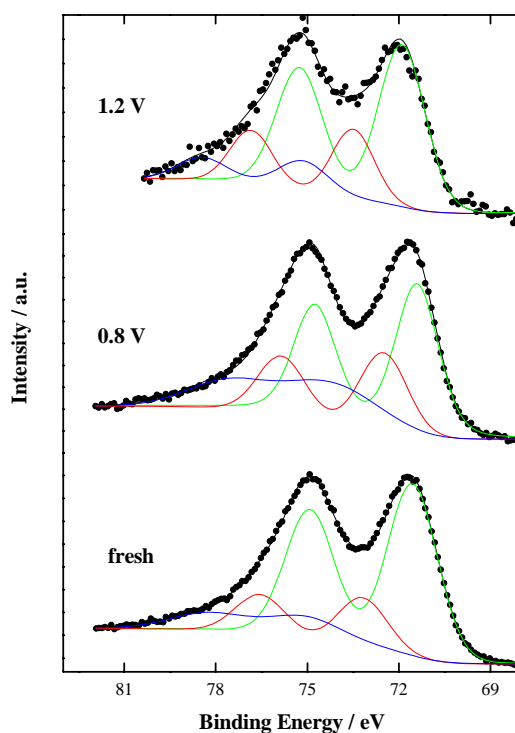


Figure 6.18- Evolution of the Pt species detected by XPS analysis of Pt 4f core level region of PtCoRu/C-EG. (—) Pt⁰, (—) PtO, (—) PtO₂

The surface atomic ratio Pt/Ru has been calculated from the XPS data. Its value is listed in Table 6.8. XPS revealed Pt enrichment on the PtCoRu/C-EG surface with the potential. Anyway, Ru is not removed out of the sample. The role of the Ru-oxides is a key factor in the performance of the electrocatalyst in the ORR in the presence of methanol.

Table 6.8- Pt/Ru atomic ratio determined by XPS in PtCoRu/C-EG sample

Treatment	fresh	0.8 V	1.2 V
Pt/Ru	7.4	6.1	3.4

6.4- PERFORMANCE EVALUATION IN A SINGLE CELL

To conclude this chapter, the catalytic performance of the PtCoRu/C-EG sample as cathode material in DMFC has been evaluated. In the experiments, PtRu/C 30 wt.% (Johnson Matthey, atomic ratio Pt:Ru 1:1) was used as the anode catalyst. To compare, the catalytic performance of a commercial Pt/C 40 wt.% (Johnson Matthey) was also evaluate. The Pt loading was $1 \text{ mg/cm}^2_{\text{MEA}}$ for the anode and the cathode. The single-cell was initially activated at short circuit in H_2/O_2 , keeping the following operations conditions during three cycles of 30 minutes: H_2 and O_2 : $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ and 3 bar; cell temperature 80°C . After the activation process, two sets of results were obtained by feeding methanol 2M to the fuel cell at a flow rate of 1 and 5 ml/min at the beginning of the measurement and 120 minutes later to evaluate the effect of the methanol cross-over at longer operation times. The cell temperature was kept at 90°C . The oxygen was fed into the cathode inlet at a flow rate of $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ and a pressure of 3 bar. Polarization curves were recorded by fixing the load current. Previously to each measurement (at the beginning and 120 minutes later), the single cell was subjected to a program of constant potential (0.4 V) for 15 minutes.

Figure 6.19 depicts the polarization and power density curves in H_2/O_2 of the samples once concluded the three activation cycles at 80°C . It can be seen how the performance of PtCoRu/C-EG as cathode is far superior to that of the commercial sample, in good agreement with results obtained by linear sweep voltammetry to study the oxygen reduction reaction (Figure 6.6).

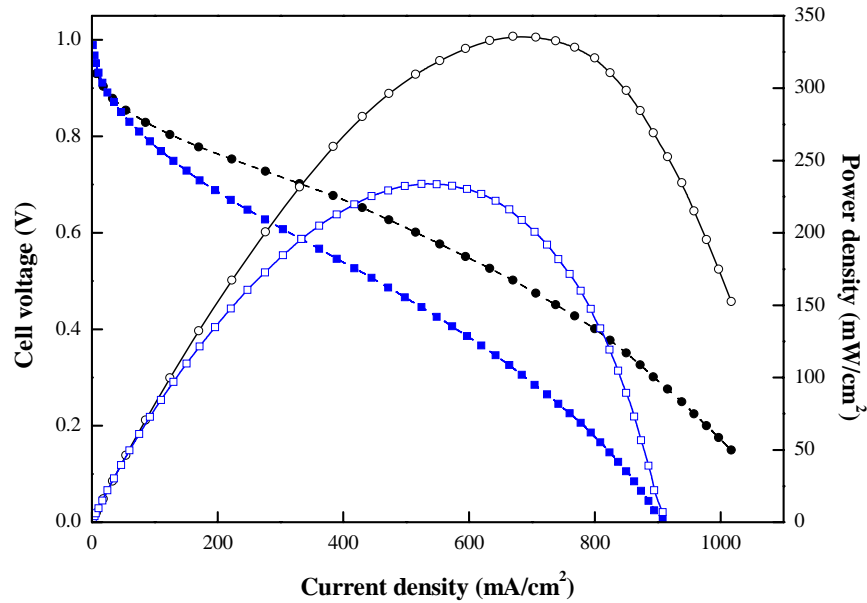


Figure 6.19- Polarization and Power density curves of (●) Pt/C and (□) PtCoRu/C-EG.

$T_{\text{cell}} = 80^{\circ}\text{C}$. Anode PtRu/C 30 wt.%. $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 3 \text{ bar}$. $F_{\text{H}_2} = F_{\text{O}_2} = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

The results obtained when the single cell was feeding with MeOH/O₂ are depicted in Figure 6.20. The polarization and power density curves at the beginning of the experiment are represented in the left side of the figure, whereas the results obtained at a time of 120 minutes are in the right side. When the methanol flow is 5 ml·min⁻¹, the power and current density reached by the trimetallic sample at any cell voltage is higher to that obtained by the commercial sample (Figure 6.20 C and D). The maximum power and current density are reached by the trimetallic sample at any methanol flow rate (see Table 6.9). When the methanol flow is 5 ml·min⁻¹, the Pt/C catalyst reaches the minimum values of current and power density due to the high amount of methanol feeding to the single cell. Methanol affects severely the behaviour of the Pt/C sample in the oxygen reduction reaction, in good agreement with the results obtained by RDE technique in the ORR (Figure 6.11).

Table 6.9- Maximum current and power density of the PtCoRu/C-EG and Pt/C.

Data obtained from Figure 6.20.

MeOH flow rate (ml·min ⁻¹)	Time (min)	PtCoRu/C-EG		Pt/C	
		i (mA/cm ²)	P (mW/cm ²)	i (mA/cm ²)	P (mW/cm ²)
1	0	394.0	38.9	293.0	36.8
	120	349.6	29.7	188.0	20.5
5	0	386.0	35.4	162.7	18.7
	120	335.6	27.4	54.0	4.5

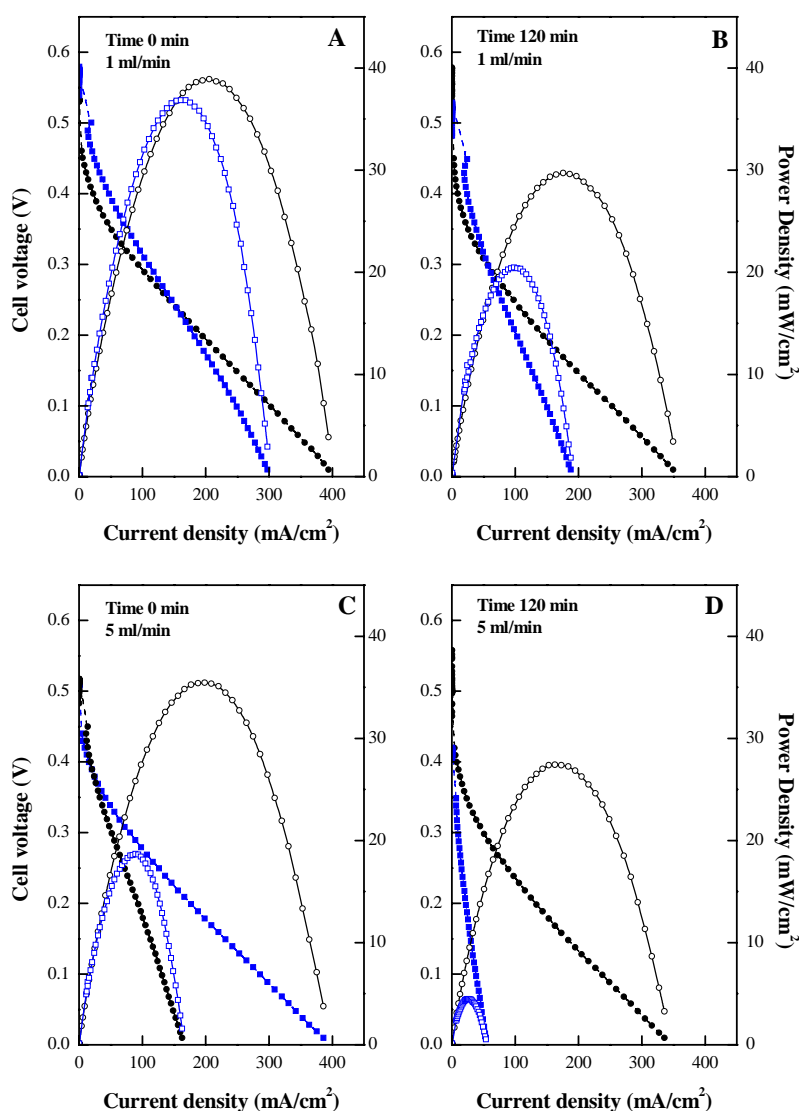


Figure 6.20- Polarization and power density curves of (O) PtCoRu/C-EG and (□) Pt/C.
MeOH 2M flow: 1 mlmin⁻¹ (A and B) and 5 mlmin⁻¹ (C and D).
Left: time 0; Right: time 120 min.

The performance of both catalysts is better at the beginning of the experiment, whereas 120 minutes later, when the methanol cross-over is very significant (a high amount of methanol has cross to the cathode from the anode side), the polarization as well as power density curve decreases. These losses have been quantified (Table 6.10). The current and power density losses are similar in the trimetallic sample for 1 and 5 ml·min⁻¹ of methanol, whereas these losses increase with the methanol flow in the Pt/C sample. Anyway, the performance of the PtCoRu/C-EG catalysts is scarcely affected whereas the commercial sample does not meet the minimum criteria for cathode applications due to its higher activity losses.

Table 6.10- Current and power density losses at time=120

MeOH flow rate (ml·min ⁻¹)	PtCoRu/C-EG		Pt/C	
	i (%)	P (%)	i (%)	P (%)
1	11.2	23.6	35.8	44.3
5	13.1	22.6	66.8	75.9

PtCoRu/C-EG is a good catalyst for cathode applications in DMFC due to the combination of two factors: its high tolerance to methanol (“Ru effect”) and its high activity in oxygen reduction reaction by itself (“Co effect”).

6.5- PARCIAL CONCLUSIONS

✓ The polyol method allows obtaining nanoparticles with a high dispersion and a narrow particle size distribution.

✓ Co improves the oxygen reduction reaction. Co increases the amount of Pt sites for the adsorption of O₂.

✓ The chemical state of Ru depends on the applied potential.

✓ Ru favours oxygen reduction reaction in the presence of methanol due to the stabilization of RuO₄ species at high potentials (>1.1 V), which impedes methanol adsorption. It must be stand out that the cathode potential can exceed 1.5 V during start-up/shut down^{70,71}.

6.6- BIBLIOGRAPHY

¹ R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico, V. Antonucci. J. Power Sources 127 (2004) 112.

² G. Apanel, E. Jonson. Cells Bull. 11 (2004) 12.

³ B. Gurau, E.S. Smotkin. J. Power Sources 112 (2002) 3339.

⁴ P.M. Urban, A. Funke, J.T. Muller, M. Himmen, A. Docter. Appl. Catal. A: Gen. 221 (2001) 459.

⁵ A. Heinzl, V.M. Barragan. J. Power Sources 84 (1999) 70.

⁶ K. Ramya, K.S. Dhathathreyan. J. Electroanal. Chem. 542 (2003) 109.

⁷ E. Antolini, T. Lopes, E.R. González. J. Alloys Compd. 461 (2008) 253.

⁸ B. Schubert, H. Tributsch, N. Alonso-Vante, A. Perrin. J. Catal. 112 (1988) 384.

⁹ N. Alonso-Vante, H. Tributsch. Nature 323 (1996) 431.

-
- ¹⁰ T.J. Schmidt, U.A. Paulus, H.A. Gasteiger, N. Alonso-Vante, R.J. Behm. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2620.
- ¹¹ S.S. Ozenler, F. Kadirgan. *J. Power Sources* 154 (2006) 364.
- ¹² R. Jiang, D. Chu. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4605.
- ¹³ P. Convert, C. Coutanceau, P. Crouigneau, F. Gloaguen, C. Lamy. *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 945.
- ¹⁴ S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.M. Leger. *J. Electroanal. Chem.* 577 (2005) 223.
- ¹⁵ X. Li, Q. Huang, Z. Zou, B. Xia, H. Yang. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6662.
- ¹⁶ L. Zhang, K. Lee, J. Zhang. *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 523.
- ¹⁷ W.E. Mustain, K. Kepler, J. Prakash. *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 406.
- ¹⁸ K. Lee, L. Zhang, J. Zhag. *J. Power Sources* 170 (2007) 291.
- ¹⁹ J.L. Fernández, V. Raghuvier, A. Manthiram, A. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13100.
- ²⁰ R. Wang, S. Liao, Z. Fu, S. Ji. *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 523.
- ²¹ W. Wang, Q. Huang, J. Liu, Z. Zou, Z. Li, H. Yang. *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1396.
- ²² E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. González. *J. Power Sources* 155 (2006) 161.
- ²³ V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11970.
- ²⁴ U.A. Paulus, A. Wokaun, G.C. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4181.
- ²⁵ U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3787.
- ²⁶ V.S. Murthi, R.C. Urian, S. Mukerjee. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11011.
- ²⁷ M.L. Rao, B.A. Damjanovic, J.O.M. Bockris. *J. Chem. Phys.* 67 (1963) 2508.
- ²⁸ N.M. Markovic, P.N. Ross. *Surf. Sci. Rep.* 286 (2002) 1.
- ²⁹ P. Hernández-Fernández, S. Rojas, P. Ocón, J.L. Gómez de la Fuente, P. Terreros, M.A. Peña, J.L. García-Fierro. *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2007) 19.
- ³⁰ N.M. Markovic, P.N. Ross. *CATTECH* 4 (2000) 110.
- ³¹ H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12020.
- ³² P. Liu, J.K. Nørskov. *Fuel Cells* 1 (2001) 192.
- ³³ J. Kaiser, L. Colmenares, Z. Jusys, R. Mörtel, H. Bönnemann, G. Köhl, H. Modrow, J. Hormes, R.J. Behm. *Fuel Cells* 6 (2006) 190

-
- ³⁴ Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3693.
- ³⁵ G. García, V. Baglio, A. Stassi, E. Pastor, V. Antonucci, A.S. Arico. *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1229.
- ³⁶ Z. Liu, J.Y. Lee, M. Han, W. Chen, L.M. Gan. *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2453.
- ³⁷ A.V. Tripkovic, K.D. Popovic, B.N. Grgur, B. Blizanac, P.N. Ross, N.M. Markovic. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3707.
- ³⁸ H. Yano, M. Kataoka, H. Yamashita, H. Uchida, M. Watanabe. *Langmuir* 23 (2007) 6438.
- ³⁹ J. Weismüller. "Nanomaterials: Synthesis, properties and applications". In: Edelstein AS, Cammarata RC, editors. Institute of physics publishing Bristol and Philadelphia; p. 230-49.
- ⁴⁰ D. Xu, W. Li, H. Duan, Q. Ge. *Catal. Lett.* 102 (2005) 229.
- ⁴¹ J.R.C. Salgado, E. Antolini, E.R. González. *J. Power Sources* 141 (2005) 13.
- ⁴² S. Rojas, F.J. García-García, S. Järas, M.V. Martínez-Huerta, J.L.G. Fierro, M. Boutonnet. *Appl. Cat. A* 285 (2005) 24.
- ⁴³ J.L. Gómez de la Fuente, S. Rojas, M.V. Martínez-Huerta, P. Terreros, M.A. Peña, J.L.G. Fierro. *Carbon* 44 (2006) 1919.
- ⁴⁴ A.S. Arico, A.K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci. *App. Surf. Sci.* 172 (2001) 33.
- ⁴⁵ A. K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M.S. Hedge. *J. Electroanal Chem.* 504 (2001) 111.
- ⁴⁶ C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, in: G.E. Muilenberg (Ed.). "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, USA, 1994.
- ⁴⁷ D.R. Rolison, P.L. Hagans, K.E. Swider, J.W. Long. *Langmuir* 15 (1999) 774.
- ⁴⁸ J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, *Catal. Today* 116 (2006) 422.
- ⁴⁹ D. Briggs, M.P. Seah, in: D. Briggs, M.P. Seah (Eds.), "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy" Wiley, New York, 1990.
- ⁵⁰ N.M. Markovic, B.N. Grgur, C.A. Lucas, P.N. Ross. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 487.
- ⁵¹ T. Yajima, N. Wakabayashi, H. Uchida, M. Watanabe, *Chem. Commun.* (2003) 828
- ⁵² A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Bedan, F. Hahn, J.-M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 41.
- ⁵³ S.A.M. Silva, J. Perez, R.M. Torresi, C.A. Luengo, E. Ticianelli. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3565.

-
- ⁵⁴ A.L.N. Pinheiro, A. Oliveira-Neto, E.C. Souza, J. Perez, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. González. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 6 (2003) 1.
- ⁵⁵ J.X.Wang, N.M. Markovic, R.R. Adzic. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4127.
- ⁵⁶ P. Hernández-Fernández, S. Rojas, P. Ocón, J.L. Gómez de la Fuente, J. San Fabián, J. Sanza, M.A. Peña, F.J. García-García, P. Terreros, J.L.G. Fierro. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2913.
- ⁵⁷ K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1443.
- ⁵⁸ S.K. Zecevic, J.S.Wainright, M.H. Litt, S.L. Gojkovic, R.F. Savinell. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2973.
- ⁵⁹ U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm. *J. Electroanal. Chem.* 495 (2001) 134.
- ⁶⁰ A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A.J. Appleby. *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2530.
- ⁶¹ S.-B. Han, Y.-J. Song, J.-M. Lee, J.Y. Kim, W. Park. *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1044.
- ⁶² H. Wang, C. Wingender, H. Baltruschat, M. López, M.T. Reetz. *J. Electroanal. Chem.* 509 (2001) 163.
- ⁶³ Z. Jusys, R.J. Behm. *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3891.
- ⁶⁴ A.S. Àrico, V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, P.L. Antonucci, V. Antonucci. *J. Electroanal. Chem.* 557 (2003) 167.
- ⁶⁵ R.K. Raman, A.K. Shukla, A. Gayen, M.S. Hegde, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, S. Emura, *J. Power Sources* 157 (2006) 45.
- ⁶⁶ J.A. Bard. *Chem. Rev.* 85 (1985) 1.
- ⁶⁷ C. Iwakura, K. Hirao, H. Tamura. *Electrochim. Acta* 22 (1977) 329.
- ⁶⁸ H.Y.H. Chan, C.G. Takoudis, M.J. Weaver. *J. Catal.* 172 (1997) 336.
- ⁶⁹ H. Over, A.P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Smedh, J.N. Andersen. *Surf. Science* 504 (2002) L196.
- ⁷⁰ C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D. Yang, M.L. Perry, T.D. Jarvi. *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A273.
- ⁷¹ L.C. Colmenares, A. Wurth, Z. Jusys, R.J. Behm. *J. Power Sources* 190 (2009) 14.

7- CONCLUSIONES

✓ El método de síntesis, el cual condiciona las propiedades finales del material, ha de adecuarse a la formulación final del catalizador. Así, la síntesis de electrocatalizadores mediante los métodos de microemulsión e impregnación permiten obtener aleaciones de PtAu, mientras que mediante el método coloidal se forman fases separadas de Pt y Au. El factor clave en la síntesis de nanopartículas de PtAu es la nucleación de los iones de Pt y Au, que puede producirse de forma conjunta (microemulsión e impregnación) o separada (coloidal). Por otra parte, el método de los polioles permitió obtener nanopartículas de Pt, PtCo y PtCoRu bien dispersas, aleadas y con una distribución estrecha de su diámetro de partícula.

✓ La cantidad y fortaleza de los grupos oxigenados creados en la superficie de los nanotubos de carbono puede controlarse mediante la naturaleza del tratamiento de funcionalización. El tratamiento llevado a cabo a mayor temperatura, tiempo y concentración de la mezcla sulfonítrica no sólo condujo a una mayor formación de grupos funcionales en la superficie de los CNTs, sino que además éstos presentaron un carácter más ácido. Además es posible controlar la hidrofiliidad del soporte, efecto fundamental en el comportamiento catalítico de los catalizadores.

✓ La cantidad de nanopartículas metálicas ancladas en la superficie de los nanotubos está directamente relacionada con la cantidad de grupos C_π presentes en la superficie del carbón. Sin embargo, los grupos C_π desaparecen según se incrementa la fortaleza del tratamiento de oxidación. Por otro lado, un mayor número de grupos ácidos en la superficie del carbón da lugar a nanopartículas con una mayor dispersión y estabilidad.

✓ La oxofiliidad de los electrocatalizadores condiciona su actividad en la reacción de reducción de oxígeno. El catalizador preparado por el método de impregnación fue el menos oxofílico de la serie de las muestras bimetálicas PtAu/C, presentando un mejor comportamiento en la ORR. Del mismo modo, la adición de Co a catalizadores base Pt mejora su actividad en la reducción de oxígeno debido la baja oxofilia del Co, lo cual provoca que el número de sitios de Pt disponibles para la adsorción de O_2 aumente. Además, el Co confiere estabilidad a los catalizadores PtCo, al menos comparándolos con sus homólogos monometálicos.

✓ La tolerancia al metanol del electrocatalizador es al menos tan importante como su actividad intrínseca en la ORR. En presencia de O_2 y a potenciales más positivos de 0.6 V, la reacción de oxidación de metanol se encuentra inhibida en el catalizador PtAu/C-col.

✓ El estado químico del Ru depende del potencial aplicado. El Ru favorece la reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol debido a la estabilización de especies de RuO_4 a elevados potenciales (> 1.1 V) que impiden la adsorción de dicho alcohol.

7- CONCLUSIONS

✓ The synthetic procedure, which determines the final properties of the material, has to fit in with the final formulation of the catalyst. Thus, the synthesis of electrocatalysts following the microemulsion and impregnation methods allows obtaining PtAu alloys, whereas the colloidal technique generates separate Pt and Au phases. The key factor in the synthesis of PtAu nanoparticles is the nucleation of both Pt and Au ions, which can occur jointly (microemulsion and impregnation) or separately (colloidal). On the other hand, the polyol technique allows obtaining Pt, PtCo and PtCoRu nanoparticles that are well dispersed, alloyed and with a narrow particle size distribution.

✓ The amount and strength of the oxygenated groups generated on the carbon nanotubes surface can be controlled by the nature of the functionalization protocol. The treatment that has been carried out at higher temperature, time and concentration of the sulfonitric mixture leads to the formation of more functional groups with a higher acidity. Furthermore, the hydrophilicity of the support can be controlled. This effect is fundamental in the catalytic behaviour of the catalysts.

✓ The amount of metallic nanoparticles anchors on the nanotubes surface is related to the amount of C_π groups in the carbon surface. Nevertheless, a higher amount of acidic groups on the carbon surface leads to well dispersed and stable nanoparticles.

✓ The oxophilicity of the electrocatalysts determines their activity in the oxygen reduction reaction. The catalyst prepared by the impregnation method was the less oxophilic of the bimetallic PtAu/C series, having the best behaviour in the ORR. Likewise, Co addition to Pt based catalysts improves their activity in the oxygen reduction reaction due to its lower oxophilicity, which produces an increase in the amount of available Pt sites for the O_2 adsorption. Furthermore, Co provides stability to the PtCo catalysts, at least comparing with their homologous monometallic.

✓ The methanol tolerance of the electrocatalyst is as important as its intrinsic activity in the ORR. In the presence of O_2 , the methanol oxidation reaction is impeded in PtAu/C-col catalyst at potentials more positive than 0.6V.

✓ The chemical state of Ru depends on the applied potential. Ru favours the oxygen reduction reaction in the presence of methanol due to the stabilization of RuO_4 at high potentials ($> 1.1\text{V}$), which impedes methanol adsorption.

“Cuando creáis haber encontrado un hecho científico importante y os apremie el deseo de publicarlo, esperad unos días o unas semanas, o años; es preciso luchar, comprobar e incluso destruir los experimentos propios, es preciso agotar todas las hipótesis contrarias antes de proclamar el descubrimiento. Pero luego, al cabo de esfuerzos tan arduos, cuando la certeza llega, vuestra alegría será una de las más grandes que puede experimentar el alma humana”

Louis Pasteur

8- ANEXOS

Publicaciones relacionadas con este trabajo:

✓ **P. Hernández-Fernández**, S. Rojas, P. Ocón, J.L. Gómez de la Fuente, J. San Fabián, J. Sanza, M.A. Peña, F.J. García-García, P. Terreros, J.L.G. Fierro. Influence of the preparation route of bimetallic Pt-Au nanoparticles electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2913-2923.

✓ **P. Hernández-Fernández**, S. Rojas, P. Ocón, A. de Frutos, J.M. Figueroa, P. Terreros, M.A. Peña, J.L.G. Fierro. Relevance of the nature of bimetallic PtAu nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in the presence of methanol. *J. Power Sources* 177 (2008) 9-16.

✓ M. Montiel, **P. Hernández-Fernández**, J.L.G. Fierro, S. Rojas, P. Ocón. Promotional effect of upper Ru oxides as methanol tolerant electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* 191 (2009) 280-288.

✓ **P. Hernández-Fernández**, M. Montiel, P. Ocón, J.L. Gómez de la Fuente, S. Rojas, J.L.G. Fierro. Effect of the functionalization degree of multi-walled carbon nanotubes on their use as Pt supports for electrocatalysts in proton-exchange membrane fuel cell applications. **P. Hernández-Fernández**, M. Montiel, P. Ocón, J.L. Gómez de la Fuente, S. Rojas, J.L.G. Fierro. *Carbon*, enviado.

